Farbstoff-Aggregate in monomolekularen Cd-Arachidatschichten und Photo-EMK dieser Mischschichten

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Helmut Schreiber

aus Eschwege

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Farbstoff-Aggregate in monomolekularen Cd-Arachidatschichten und Photo-EMK dieser Mischschichten

INAUGURAL - DISSERTATION
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Helmut Schreiber

aus Eschwege

Marburg 1968

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am 26.6.1968

Tag der mündlichen Prüfung am 6.7.1968

Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kuhn

Mitberichterstatter: Prof. Dr. F.H. Müller

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

		Seite
	Einleitung Elektronentransport und strahlungsloser Energieübergang in natürlich vorkommenden Systemen	1
1.	Problemstellung Elektronentransport in geordneten monomolekularen Schichten	4
2.	Aufbau der monomolekularen Schichten	5
2.1	Reinigungsmethoden der Plättchen	5
2.2	Metallaufdampfschichten Ag, Au, Al	6
2.3	Monomolekulare Cd-Arachidatschichten	7
2.4	Monomolekulare Farbstoff-Arachidatschichten	lo
2.41	Farbstoffe	lo
2.42	Bezeichnung der Abkürzungen	12
2.5	Flächenbedarf der Farbstoffe P, B, C, Z, M und R	12
3.	Optische Eigenschaften aggregatbildender Farbstoffe in monomolekularen Cd-Arachidatschichten	16
3.1	Lichtmikroskopische Untersuchungen	16
3.2	Bestimmung der aufgezogenen Farbstoffmenge durch Ablösen der Mischschichten	23
3.3	Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Mischschichten: Beschreibung der Meßmethoden	27
3.4	Perylen (P)-Cd-Arachidat-Mischschichten	31
3.41	Spektroskopische Untersuchungen an Perylen in Lösung und in Schichten	31

		Seite
3.42	Dichroismus der Schichtspektren	34
3.43	Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten in Abhängigkeit des Molverhältnisses und der Zahl der Schichten	36
3.44	Deutung der Perylen-Schichtspektren	42
3.5	Mischschichten anderer aggregatbildender Farbstoffe	5o
3.6	Cd-Arachidat-Mischschichten des Farbstoffs R	53
3.61	Absorptions- und Fluoreszenzspektren	53
3.62	pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten	57
3.63	Dichroismus der Schicht-Absorptionsspektren	6o
3.64	Anordnung des Farbstoffs R in den monomolekularen Schichten	61
4.	Innenwiderstand R_i der monomolekularen Fettsäureschichten	63
5.	Photo-EMK monomolekularer Farbstoff M-Cd-Arachidat-Mischschichten	68
5.1	Meßanordnung und Eichung	68
5.2	Aktions-, Absorptions- und Reflexionsspektren	7o
5.3	Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK	78
5.4	Intensitätsabhängigkeit der Photo-EMK	87
6.	Untersuchungen zur Frage, welche Art von Farbstoffen in den Schichten eine Photo-EMK ergeben	89
6.3	Literaturübersicht über bisher untersuchte Systeme, an denen Photo-Spannung beobachtet wurde	96
7.	Diskussion	97
7.1	Wirkungsgrad der Photo-EMK	97
7.2	Quantenausbeute	98
7.3	Entstehung der Photo-EMK	99

EINLEITUNG

Elektronentransport und strahlungsloser Energieübergang in natürlich vorkommenden Systemen.

In der tierischen und pflanzlichen Zelle lassen sich zwei wesentliche Bauprinzipien erkennen.
Polymere wie z.B. die Proteine und Nukleinsäuren liegen geknäuelt oder als Helices in Lösung vor; sie sind im zellulären Raum relativ frei beweglich. Z.B. befinden sich die für den Ablauf des Zitronensäurecyclus benötigten Substanzen in den Zwischenräumen (Intercristae) der Mitochondrien in gelöster Form.
Fixiert dagegen sind Moleküle in den monomolekularen Membranstrukturen der Zellen. Diese etwa 100 Å dicken Membranen setzen sich in der Hauptsache aus Lipid- und Proteinschichten zusammen. Dieses Bauprinzip ist nahezu bei allen Membranstrukturen der tierischen und pflanzlichen Zellen verwirklicht, wobei je nach Funktion der Membran bestimmte Molekülgruppen wie Chlorophylle, Carotinoide, Chinone, Cytochrome, Flavin- und Nikotinsäurenukleotide in die Schichten eingebaut sind (1).

Atmungskette.
Es ist bekannt, daß in den Membranstrukturen (Cristae) der Mitochondrien sämtliche zur Atmungskette gehörigen Enzyme enthalten sind und die Atmung unterbrochen wird, wenn der geordnete Membranaufbau zerstört ist. Die Atmungsketten-Aggregate stellt man sich als wiederkehrende Struktureinheiten in der Mitochondrienmembran vor; in den Aggregaten findet der Elektronentransport (2a), möglicherweise über CT-Komplexe, von den mit Wasserstoff beladenen Enzymen über mehrere Zwischenstufen zu den Sauerstoffmolekülen statt. Die dabei freiwerdende Energie wird als chemische Energie in Form von ATP gespeichert (2).

Sehvorgang.
Rhodopsin bzw. Jodopsin sind in den äußeren Segmenten der Stäbchen bzw. Zäpfchen angeordnet. Die äußeren Segmente enthalten dreifach geschichtete "Einheitsscheibchen" von etwa 5 µ Durchmesser; die Einheitsscheibchen bestehen aus etwa 3o Å dicken Protein- und 7o Å dicken Lipoproteinschichten und sind etwa 15o Å dick (1, S. 319). Wolken und Mitarbeiter (3) vermuten, daß die Farbstoffmoleküle als monomolekulare Schichten zwischen die Protein- und Lipoproteinoberflächen eingelagert sind.

Photosynthese.
Die Chloroplasten (Durchmesser 4-8 µ) sind die Organellen der Photosynthese und damit die Träger der photosynthetisch aktiven Pigmente. In das Stroma, die Grundsubstanz der Chloroplasten, sind zahlreiche Membranen eingebettet, die man als Thylakoide bezeichnet. Die Thylakoide bestehen aus Protein- und Lipidschichten, zwischen die Chlorophyll eingelagert ist. Bei Fehlen der Chlorophyllmoleküle bauen sich keine geordneten Membranen auf (1, S. 337). Nach neueren Untersuchungen von Kreutz (4) ragt der Phytolrest des Chlorophyllmoleküls in die benachbarte Proteinschicht; die Chlorophyllmoleküle sind ähnlich wie in den Kristallen polycyclischer Aromaten aneinandergepackt, wobei der Winkel der Molekülebenen zur "Packungsachse" ungefähr 55° beträgt. Calvin (1, S. 147) hat darauf hingewiesen, daß der Anfangsschritt der Energieübertragung ein physikalischer ist und u.a. von der spezifischen Organisation des Chlorophylls abhängt. Danach wird durch Absorption eines Lichtquants durch Chlorophyll ein Exciton (1, S. 162) erzeugt, welches durch die ausgerichteten Aggregate der Pigmentmoleküle wandert, bis es in einen positiven ("Loch") und negativen Ladungsträger zerfällt.
Die ebenfalls in den Thylakoiden vorkommenden Carotinoide kann man in dieser vereinfachten Modellvorstellung nach Calvin als Elektronenleiter ("pipeline") und die monomolekularen Lipidschichten als Isolatoren, die eine Ladungstrennung ermöglichen, ansehen. Die Elektronen haben teil an

der Bildung eines reduzierenden Agens, welches Kohlendioxyd reduziert. Die positiven Ladungsträger reagieren mit Wasser, wobei Sauerstoff entsteht. Die Primärprozesse der Wasserspaltung wurden von H.T. Witt und Mitarbeitern (5) weitgehend aufgeklärt.

Die Untersuchungen dieser energetischen Prozesse sind aber noch nicht soweit abgeschlossen, daß eindeutig zu entscheiden ist wie weit außer Elektronentransport strahlungsloser Energieübergang (6) noch beteiligt ist; Deutungsversuche des Primärprozesses der Bildentstehung im photographischen Prozeß ergeben eine ähnliche Fragestellung (7).

1. PROBLEMSTELLUNG.

Elektronentransport in geordneten monomolekularen Schichten.

Es sollen monomolekulare Schichten, in die Pigmente eingelagert sind, hergestellt werden. Modellsysteme monomolekularer Fettsäure- bzw. Farbstoffschichten wurden von H. Kuhn (8) und Mitarbeitern aufgebaut, indem monomolekulare Schichten nach der Methode von I. Langmuir und K.B. Blodgett (9) auf Träger aufgezogen wurden. An monomolekularen gemischten Farbstoff-Fettsäureschichten wurden der strahlungslose Energieübergang, Absorptions- und Fluoreszenzspektren der entsprechenden Farbstoffe, Photoleitfähigkeit und Tunneleffekt untersucht (8).
In (lo) wurde nachgewiesen, daß beim Belichten von monomolekularen Farbstoffschichten Spannungen bis zu loo mV auftreten können. In Analogie zur Abstandsabhängigkeit des strahlungslosen Energieübergangs zwischen Sensibilisator und Acceptor - wobei Acceptoren nicht nur Farbstoffe, sondern auch lo Å dünne Gold-Aufdampfschichten sein können (ll) - sollte die Abhängigkeit des Elektronentransports (Ladungstrennung) vom Abstand des Elektronen-Donators zum Acceptor untersucht werden.

2. AUFBAU DER MONOMOLEKULAREN SCHICHTEN.

2.1 Reinigungsmethoden der Plättchen.

Nach Abspülen mit heißem Wasser werden die Glasplättchen (1,2 x 3,8 cm^2) in heißer Ultraxlösung etwa eine halbe Stunde mit Ultra-Schall (Anlage SW 2/41 der Fa. Lehfeldt) behandelt, danach mit bidestilliertem Wasser gut abgespritzt, in heißer Föhnluft getrocknet und in gut gereinigten Gläschen bis zum Weiterverarbeiten aufbewahrt. Es ist darauf zu achten, daß selbst Spuren der Waschlösung von der Plättchenoberfläche entfernt werden, um zu verhindern, daß sich die Oberfläche mit einer monomolekularen Schicht des zurückgebliebenen Waschmittels überzieht. Geschieht das nicht genügend sorgfältig, erscheinen die mit Arachidatschichten bedeckten Plättchen im grünen Licht trübe. Ebenfalls trübe Plättchen erhält man, wenn sehr verschmutzte (verfettete) Plättchen auf diese Weise nicht ausreichend gereinigt wurden. In diesem Falle empfiehlt es sich, die Plättchen zunächst mit heißem Wasser kräftig zu bürsten und länger als eine halbe Stunde mit Ultraschall zu behandeln oder folgendes Verfahren anzuwenden.

Die Glas- bzw. Quarzplättchen (1,2 x 2,2 cm^2) werden unter heißem Leitungswasser abgebürstet, abgespült, in 100° heiße Chromschwefelsäure eine Stunde und danach etwa 12 Stunden lang in verdünnte NaOH vom pH 10 - 11 gestellt, dann 2 Std. mit bidestilliertem Wasser gewässert und schließlich mit heißer Luft getrocknet. Solche Plättchen sind schom beim

ersten Austauchen aus der Troglösung trocken und die Arachidatschichten trübfrei. Alte Arachidatschichten auf Quarzplättchen werden mit methanolischer HCl abgekocht. Ersteres Verfahren wird in der Hauptsache für Glasplättchen verwendet, die mit Metall bedampft werden. Letzteres Verfahren wird hingegen meist bei Glas- bzw. Quarzplättchen benutzt, auf die direkt die Farbstoff-Mischschichten aufgezogen wurden, um daran optische Untersuchungen vorzunehmen.

2.2 Metallaufdampfschichten Ag, Au, Al.

Metallschichten werden in einer Hochvakuumanlage von Edwards (Model 19 E 6/28o) bei etwa 10^{-5} Torr auf die gereinigten Glasplättchen aufgedampft. Das Endvakuum ist nach etwa 15 Min. nach Einlegen der Plättchen in den Rezipienten erreicht. Die Glasplättchen (18 Stück gleichzeitig) lagern auf einem Ring, der während des Aufdampfens rotiert; dadurch erhält man gleichmäßig dicke Metallschichten. Die Form der aufgedampften Metallfläche wird durch in den Metallring eingestanzte Masken bestimmt.

Wird Silber oder Gold aufgedampft, sind zuvor die Glasplättchen mit 5 Schichten Cd-Arachidat hydrophobiert worden; der Metallfilm haftet auf diese Weise fester an dem Plättchen. Das Metall löst sich während der Messung nicht oder erst nach längerem Eintauchen in Wasser ab. Beim Aufdampfen von Aluminium sind die Glasplättchen nicht hydrophobiert. Die

aufgedampften Ag-, Au- und Al-Schichten sind lichtundurchlässig (T = 0); die Durchlässigkeit (T) der Metallschichten läßt sich während des Aufdampfens mittels eines Lichtstrahls und Multipliers überwachen.

An der Luft bildet sich auf der Oberfläche der Al-Schicht eine etwa 3o - 5o Å dicke Oxydschicht, wie sich nach Beck (12) bei Bestimmung der Kapazität monomolekularer Schichten ergibt.

2.3 Monomolekulare Cd-Arachidatschichten.

Zur Herstellung monomolekularer Cd-Arachidatschichten wird die Methode nach Langmuir und Blodgett (9) benutzt. Hiernach taucht man ein Plättchen durch die mit einem monomolekularen Arachinsäurefilm bedeckte Wasserfläche eines Langmuirtrogs; dieser ist mit einer $3x10^{-4}$ molaren $CdCl_2$-Lösung gefüllt, der pH liegt im Bereich von 5,o (ohne NaOH-Zusatz) bis 5,7, die Temperatur beträgt 2o° C.

Den monomolekularen Arachinsäurefilm ($C_{2o}H_{4o}O_2$, MG=312) erhält man durch vorsichtiges Auftropfen einer benzolischen oder $CHCl_3$-Arachinsäurelösung ($1o^{-3}$ bis $5x10^{-3}$ Mol/L) auf die Wasserfläche. Nach Verdunsten des Lösungsmittels, was während des Spreitens erfolgt, schiebt man den gespreiteten Film mit einem Schwimmer zusammen; an diesen ist mit einem Perlonfaden ein Gewicht befestigt. Es ist so bemessen, daß auf den monomolekularen Film ein Schub von etwa 3o dyn/cm wirkt. Der auf diese Weise gemessene Flächenbedarf $1/\sigma$ der

reinen Arachinsäure beträgt 19,7 $Å^2$ (pH=5,7), mittels Schubflächendiagrammen (13) erhält man für $1/\sigma$ =19,5 $Å^2$ (pH=5,4). Gereinigte Glas- bzw. Quarzplättchen sind hydrophil; beim Eintauchen durch den monomolekularen Film zieht keine Schicht auf; erst beim Austauchen haftet an dem Plättchen eine Schicht derart, daß die Karboxylgruppen der Arachinsäure zur Glasoberfläche gerichtet sind und die hydrophoben Kettenenden nach außen weisen (Fig. 1a).

Als ein Maß der Güte des Aufziehens, das bei konstantem Schub erfolgt, dient der Quotient $Q = F_1/F_2$, wobei F_2 die getauchte Plättchenfläche ist und F_1 die Fläche des gespreiteten Films, um die die Gesamtfläche beim Tauchen kleiner geworden ist. Es zeigt sich, daß im Falle von Metallaufdampfschichten und reiner Glas- bzw. Quarzunterlage beim Aufziehen von Arachidat- und gemischten Farbstoffarachidat-Schichten $Q = 1{,}1 \pm 0{,}05$ ist.
Beim nochmaligen Eintauchen zieht eine zweite Arachidat-Schicht auf; hierbei grenzen die hydrophoben Kettenenden der Fettsäuremoleküle aneinander. Beim Austauchen zieht eine dritte Schicht so auf, daß die Karboxylgruppen der bereits aufgezogenen und gerade aufziehenden monomolekularen Schicht aneinanderstoßen. Beim weiteren Ein- und Austauchen zieht jeweils eine monomolekulare Schicht auf, so daß sich z.B. nach 10 Tauchvorgängen 9 monomolekulare Schichten auf jeder Seite des Plättchens befinden.
Die Oberfläche der Al-Aufdampfschicht ist hydrophil; sie verhält sich beim Aufziehen monomolekularer Schichten wie eine reine Glasoberfläche. Hingegen sind Ag- und Au-Aufdampfschichten hydrophob; schon beim erstmaligen Eintauchen wird eine monomolekulare Arachidatschicht übertragen, wobei

die hydrophoben Kettenenden zur Metalloberfläche gerichtet sind (Fig. 1b). Beim Austauchen zieht die zweite Schicht auf; die Karboxylgruppen der beiden Schichten sind benachbart.

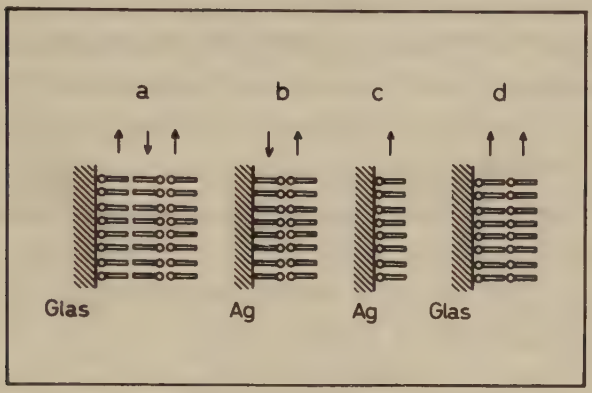


Fig. 1
Schematische Darstellung des Aufbaus monomolekularer Cd-Arachidatschichten.

Sowohl für die reinen Glasplättchen als auch die mit Metallschichten bedampften Plättchen gilt, daß die darauffolgenden Schichten stets so angeordnet sind, daß jeweils die Karboxylgruppen bzw. die hydrophoben Kettenenden der Arachinsäuremoleküle zweier Schichten aneinandergrenzen. Spreitet man den monomolekularen Film erst nach Eintauchen eines hydrophoben Plättchens und taucht dann aus (11), so sind wie in Fig. 1c und d ersichtlich, die Karboxylgruppen der monomolekularen Schicht der hydrophoben Unterlage zugewandt.

2.4 Monomolekulare Farbstoff-Arachidat-Schichten.

Nach der Adsorptionsmethode (1o, 14) taucht man die mit Ba-Stearat- bzw. Cd-Arachidat-Schichten bedeckten Plättchen in eine etwa $1o^{-4}$ bis $1o^{-3}$molare wässrige oder wässrige methanolische Farbstofflösung; der Farbstoff wird adsorbiert. In der vorliegenden Arbeit werden nicht wasserlösliche Farbstoffe (Fig. 2), die mit Fettsäuren gemischt sind, auf der Wasseroberfläche gespreitet und wie unter 1.3 beschrieben, auf Plättchen als monomolekulare Mischschichten übertragen. Führt man in wasserlösliche Farbstoffe ein oder zwei Stearylreste ($C_{18}H_{37}$-) ein (15), lassen sich diese ebenfalls nach dem letzteren Verfahren spreiten (8).

2.4 1 Gemischte Farbstoff-Arachinsäure-Lösungen erhält man, in dem man eine bestimmte Menge der entsprechenden Farbstofflösung mit der nötigen Menge Arachinsäure-Lösung ($4 \times 1o^{-3}$M/L) mischt. Die benzolischen bzw. $CHCl_3$-Lösungen der in Fig. 2 abgebildeten Farbstoffe sind $1o^{-3}$molar. Das Konzentrationsverhältnis M (in Molen) Farbstoff/Arachinsäure variiert im Falle optischer Untersuchungen zwischen M=1/1,5 und 1/1oo; für die elektrischen Messungen wird in den meisten Fällen ein konstantes Molverhältnis von M=1/3 beibehalten.

Welches Molverhältnis man bevorzugt wählt, hängt u.a. davon ab, wie sich die Schichten aufziehen lassen. Bei sehr hohen Farbstoffkonzentrationen zieht die monomolekulare Mischschicht inhomogen, naß oder überhaupt nicht auf. So kann man Perylen-Mischschichten noch bei M=1/1,5 aufziehen; das entspricht einer verfügbaren Fläche von 3o $Å^2$ pro Perylen-

molekül. Tatsächlich errechnet man bei enggepackter, schrägstehender Anordnung, wie sie in der Einkristall-Elementarzelle vorliegt, für ein Molekül 30 $Å^2$ (Abschn. 3.4 42). Beträgt M=1, tauchen die Plättchen naß auf und die Schichten sind unter dem Lichtmikroskop als inhomogene Bereiche zu sehen. Es ist daher während des Aufziehens stets darauf zu achten, am besten mit einer Lupe, wie ein Plättchen ein- und austaucht.

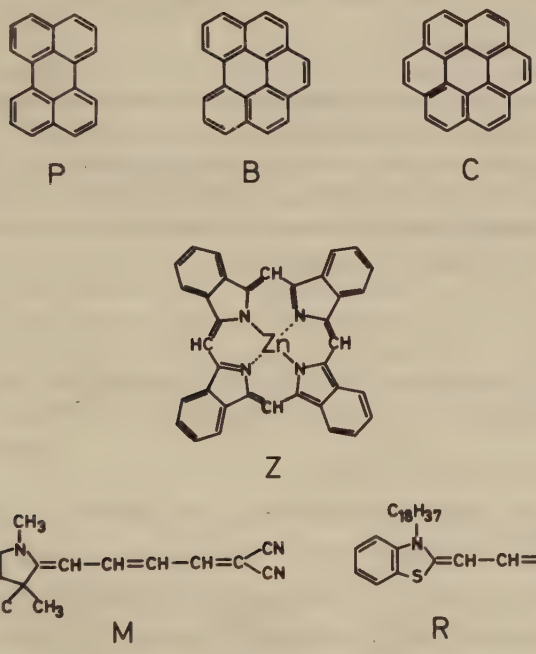


Fig. 2

Farbstoffe: P = Perylen, B = 1,12-Benzperylen, C = Coronen, Z = Zinktetrabenzporphin, M = 1-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Methylen-ω- (1,1-Dicyan-Butadienyl-4) -Indolin, R = 2- (3'-Nitro-3'-formyl-allyliden) -3-octadecyl-benzthiazolin.

2.4 2 Bezeichnung der Abkürzungen.

Die im Folgenden benutzten Abkürzungen bedeuten: Gl = Glas, Q = Quarzplättchen, A = Cd-Arachidatschichten, Ag = Silber-, Au = Gold- und Al = Aluminium-Aufdampf-Schichten, P, B, C, Z, M und R die Farbstoff-Cd-Arachidatschichten der in Fig. 2 wiedergegebenen Farbstoffe. Die hinter den Buchstaben stehenden Zahlen geben die Anzahl der monomolekularen Schichten pro Plättchenseite an.
Beispielsweise symbolisiert Q A5P12 (1/24) ein Quarzplättchen, das auf jeder Seite 5 Cd-Arachidat- und darüber 12 Perylen-Mischschichten im Molverhältnis M=1/24 enthält oder A5AgA2M2 (1/3) ein Glasplättchen, das nach Hydrophobieren mit 5 Cd-Arachidatschichten mit Silber bedampft und danach mit 2 reinen Arachidat- und 2 Farbstoff M-Mischschichten im Molverhältnis 1/3 bedeckt wurde.

2.5 Flächenbedarf der untersuchten Farbstoffe.

Farbstoffe P, B, C, Z und M.
Spreitet man eine gemischte Lösung des Farbstoffs P und läßt mittels Schwimmer einen Schub von etwa 3o dyn/cm auf den monomolekularen Film ausüben, findet man für den Flächenbedarf eines Arachidatmoleküls unabhängig vom Molverhältnis nahezu den gleichen Wert $1/\sigma$ = 2o,5 $Å^2$ (pH = 5,5) +) wie bei einer reinen Arachidatschicht. Zu demselben Ergebnis führt die Aufnahme des Schubflächendiagramms; man erhält für $1/\sigma$ = 21 $\pm$ o,5 $Å^2$. Das gilt auch für die Farbstoffe B, C, Z und M. Somit beanspruchen die Farbstoffmoleküle keine zusätzliche Fläche; sie sind nicht zwischen den Arachidat-

molekülen eingebaut, sondern liegen oberhalb oder unterhalb einer monomolekularen Arachidatschicht; in Fig. 3 ist die Schichtanordnung auf Glasplättchen schematisch dargestellt. Die Messungen der Photo-EMK-Abstandsabhängigkeit (S.8o) ergeben, daß sich die Perylenmoleküle auf der hydrophoben Seite der Arachidatschicht(Fig. 3, Gl Pl), die Moleküle des Farbstoffs M hingegen auf der hydrophilen Seite befinden (Fig. 3, Gl Ml).

+) Anmerkung:
Bei einem pH 6 - 7 ist der Flächenbedarf um etwa 5 % größer, das gilt auch für reine Arachinsäure (pH 5,5: $1/\sigma$ = 19,3±o,9 $Å^2$; pH 6,5: $1/\sigma$ = 2o,7 ± o,7 $Å^2$). Mit zunehmendem pH nimmt der Anteil des Cd-Arachidats gegenüber freier Arachinsäure zu (16). Die Cd-Arachidatmoleküle werden möglicherweise durch die aufliegenden Perylenmoleküle in geringem Maße auseinandergedrückt. Eine Zunahme des Flächenbedarfs von Ba-Stearatmolekülen um etwa den gleichen Betrag beobachtet man in folgendem Experiment (1o): Tropft man auf einen aus 1 ml o,2x10^{-3} molarer Lösung erhaltenen gespreiteten Stearinsäurefilm o,1 ml 1,8x10^{-3} molare Perylenlösung, so nimmt die Gesamtfläche um 8 ± 1,2 % zu.

Fig. 3
Anordnung der Moleküle der Farbstoffe P, M und R in den Cd-Arachidatschichten auf Glasplättchen.

Farbstoff R.

Der aus mehreren Schubflächendiagrammen ermittelte Flächenbedarf des Farbstoffs R, der mit einem Stearylrest substituiert ist, beträgt φ = 45,3 Å^2 (für M = 1/5, Schub = 3o dyn/cm). Die in Fig. 4 abgebildeten Schubflächendiagramme wurden bei t = 23° C und dem pH = 5,35 gemessen; darin ist aufgetragen der Schub (dyn/cm) gegen die Fläche $1/\sigma$, die ein Arachidatmolekül für M = o/1, 1/1o, 1/5, 1/2 und 1/o einnimmt. Die für die verschiedenen Molverhältnisse errechneten und aus mehreren Schubflächendiagrammen gemittelten Werte des Farbstoff-Flächenbedarfs φ_o (für π = o extrapoliert) sind neben den entsprechenden Kurven in Fig. 4 angegeben. Der reine Farbstoff-Film (M = 1/o) ist sehr viskos, ließ sich aber nahezu reversibel zusammenschieben.

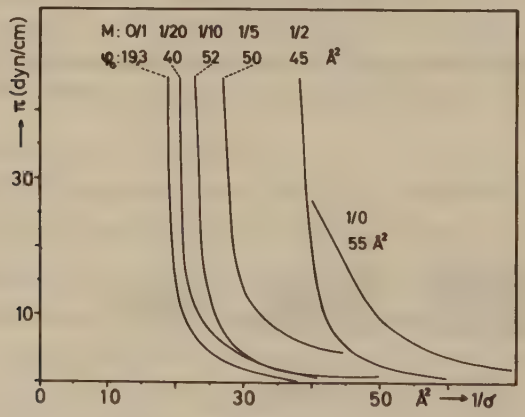


Fig. 4

Schubflächendiagramme (π in dyn/cm) der Farbstoff R-Arachidatschichten. M = Molverhältnis, φ o = Flächenbedarf (in Å^2) eines Farbstoff R-Moleküls, ausgewertet bei π = o dyn/cm.

Auf Grund des gefundenen Flächenbedarfs von etwa φ_o = 45 bis 5o $Å^2$ darf man annehmen, daß der Farbstoff R gemäß Fig. 3, Gl R 1 in die monomolekularen Schichten eingebaut wird. Der hydrophobe Stearylrest ragt in die Schicht, der Chromophor befindet sich in der Nähe der hydrophilen Unterlage. Wie aus den spektroskopischen Untersuchungen (Abschn. 3.6) hervorgeht, bildet der Farbstoff R in den Schichten Aggregate, deren Uebergangsmomente in der Plättchenebene liegen. Mit Hilfe der Kalottenmodelle läßt sich für den Fall, daß die Längsachse der Farbstoffmoleküle parallel und die Molekülebene senkrecht zur Unterlage stehen, ein Flächenbedarf von φ = 45 - 5o $Å^2$ abschätzen. Die entsprechende Anordnung der Farbstoffmoleküle innerhalb der Schicht ist in Fig. 26, S. 62 wiedergegeben.

3. OPTISCHE EIGENSCHAFTEN AGGREGATBILDENDER FARBSTOFFE IN MONOMOLEKULAREN CD-ARACHIDATSCHICHTEN.

3.1 Lichtmikroskopische Untersuchungen.

3.1 1 Beschreibung der Mikroskopier-Technik.

Es wurde das Mikroskop "Ortholux II" der Fa. Leitz, Wetzlar und als Optik die Phasenkontrasteinrichtung (Dunkelfeldbeleuchtung) verwendet. Die in Fig. 5 und 6 wiedergegebenen Aufnahmen wurden mit einer Leica-Kleinbildkamera mit dem vorgesetzten Mikroansatz Mikas fotografiert, die Belichtungszeiten betrugen 1 - 2 Min. Die Fotografien sind so vergrößert, daß die mikroskopischen Vergrößerungen von 2o x 12, 4o x 1o und 63 x 1o jeweils beibehalten werden.

Die Auflösung des Mikroskops ist $d = 1{,}22 \times \lambda/A$, darin sind d der Abstand zweier noch unterscheidbarer Punkte, $\lambda = 5000$ Å die Wellenlänge des Beobachtungslichts und A die Apertur. Für A=o,45 bzw. o,7 ist somit d= 1,35 bzw. o,85μ.

Negativer Phasenkontrast.
Beim negativen Phasenkontrastverfahren (18 a) erscheinen im Falle kleiner Phasenverschiebungen die Objekte hell auf dunklem Untergrund, zum Unterschied des positiven Phasenkontrasts, wo Objekte, die optisch dichter sind als die Umgebung, dunkel erscheinen. Der in Fig. 6 b abgebildete mikroskopische Bildausschnitt wurde mit dem großen Forschungsmikroskop Zetopan (Anoptralkontrastverfahren) der C. Reichert, Optische Werke Wien, hergestellt.

3.1 2 Mischschichten von Perylen, Benzperylen und Coronen.

Beim Auftropfen einer reinen benzolischen Perylen-Lösung auf Wasser beobachtet man im Licht einer Uviollampe zunächst

die normale blau-grüne Fluoreszenz des Perylens; nach dem plötzlichen Auseinanderspreiten bleiben rötlich fluoreszierende inselartige Flecken zurück. Wird eine Mischung mit Arachinsäure verwendet, so beobachtet man eine schwache, gleichmäßig verteilte rötliche Fluoreszenz, die nach dem Aufziehen auf Glasplättchen gelblich bis orange wird. Diese ist besonders gut zu sehen, wenn das Plättchen unter einem Winkel von 45° bestrahlt bzw. beobachtet wird. Die mit Schichten bedeckten Plättchen werden in Grün- oder Blaulicht auf Trübung geprüft. Sorgfältig gereinigte Plättchen ergeben trübfreie Arachidatschichten; dagegen erscheinen Plättchen mit Mischschichten, die hohe Konzentrationen (M = 1/1,5; 1/3) an Perylen, Benzperylen oder Coronen enthalten, im Grünlicht trüb. Bei kleineren Molverhältnissen (M = 1/12, 1/24) sind auch diese Plättchen trübfrei. Unter dem Mikroskop stellt man bei den trüben Plättchen (M = 1/1,5) bei Dunkelfeldbeleuchtung eine körnige Struktur fest (Fig. 5), die mit zunehmendem Alter der Plättchen deutlicher wird; diese Körnchen fluoreszieren rötlich, falls man mit Licht der Wellenlänge 366 nm anregt. Für das Auge besser zu erkennen ist die grüne Fluoreszenz der Benzperylen- bzw. Coronenkörnchen. Aus der Stärke der Fluoreszenz dieser Körnchen kann man schließen, daß in den Körnern der Farbstoff besonders hoch konzentriert vorliegt, was nicht ausschließt, daß zwischen den körnigen Bereichen die Farbstoffmoleküle in kleineren Aggregaten angesammelt sind.

Die rötliche Fluoreszenz des Perylens im Fall M = 1/1,5 oder 1/3 geht über in eine grünliche bei M = 1/24 und in eine bläuliche im Fall von M = 1/100; letztere stimmt, wie die Fluoreszenzspektren zeigen, mit der Fluoreszenz benzolischer Perylenlösung überein. Durch Messung der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Schichten wird gezeigt, daß die bläuliche Fluoreszenz von Monomeren, die grünliche von Dimeren und die rötliche von "kristallinen" Aggregaten ausgeht. Mit Hilfe des Phasenkontrastverfahrens und des

Interferenzmikroskops (Fa. Leitz, Wetzlar) läßt sich ausschließen, daß sich Kriställchen im Sinne einer dreidimensionalen Struktur zwischen den monomolekularen Arachidatschichten ausbilden. Reine Arachidatschichten bilden nach längerem Liegenlassen ebenfalls körnige Strukturen. Es bilden sich inselartige Aggregate, die für Ba-Stearatschichten elektronenmikroskopisch nachgewiesen werden konnten (17).

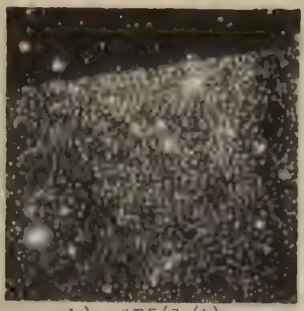
Die Absorptionsspektren der Perylen-Mischschichten mit hohem Perylengehalt zeigen nach der Alterung verbreiterte Banden, die Spektren der Schichten mit geringen Perylenkonzentrationen zeigen beim Lagern der Proben kaum eine Veränderung. Es ist anzunehmen, daß die Farbstoffmoleküle einige Zeit nach dem Aufziehen auf das Glasplättchen innerhalb einer monomolekularen Schicht beweglich sind, dagegen aber nicht über eine oder mehrere Schichten wandern. Einen weiteren Hinweis dafür, daß die Perylenmoleküle nicht durch mehrere Arachidatschichten diffundieren und Mikrokristallite bilden, erhält man aus den in Fig. 5 abgebildeten, mikroskopischen Aufnahmen.
Die Mischschichten waren während der Aufnahmen 1 Woche alt. Wie aus Fig. 5 a - 5 f ersichtlich, nimmt mit größer werdender Perylenkonzentration die Korndichte und auch die mittlere Größe der hellen Punkte zu, aber selbst bei M= 1/1,5 liegen keine Kristalle, wie sie in Fig. 5 g zu sehen sind, vor. Diffusion der Perylenmoleküle durch die monomolekularen Schichten wird ausgeschlossen, da bei Systemen von etwa gleicher Perylen-Gesamtmenge, aber verschiedenen Molverhältnissen (z.B. QA5P12(1/24 und GlA5P2(1/3)), nicht die gleiche Korndichte festgestellt wurde.
Ber?perylen- und Coronen-Mischschichten, die sich von den entsprechenden Perylenschichten durch ihre Fluoreszenzfarbe unterscheiden, lassen unter dem Mikroskop die gleichen körnigen Strukturen erkennen.
Die jeweiligen Tauchgrenzen der Mischschichten sind als Trennlinien des dunklen und hellen Bildbereichs in Fig. 5 b, c und d sehr gut markiert. In dem dunklen Bildbereich setzen

Fig. 5

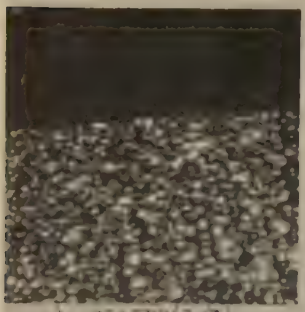
Mikroskopische Aufnahmen der Perylen-Mischschichten
(Erläuterungen s. Text)

83 µ

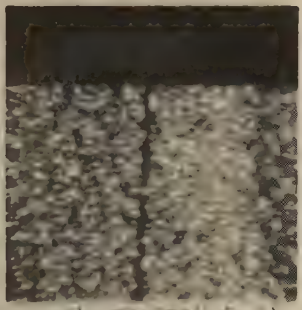
a) G1 A5P4(1/12)



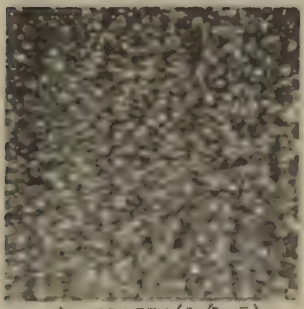
b) QP5(1/4)



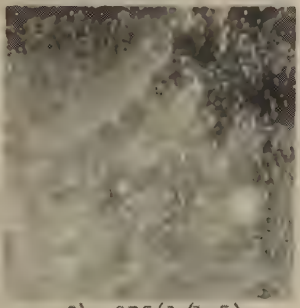
c) G1A5P2(1/3)



d) G1A5P2(1/1,5)



e) G1A5P4(1/1,5)



f) QP5(1/1,5)

sich die reinen, nicht sichtbaren Cd-Arachidatschichten, die als hydrophobe Unterlage aufgezogen wurden, fort. Mittels der Phasenkontrastbeleuchtung ließen sich Tauchgrenzen als Stufen nachweisen; die Nachweisgrenze liegt bei etwa 5o A (2o), sodaß eine Arachidat-Doppelschicht von 54 A Dicke gerade noch zu erkennen ist. Gut sichtbar werden bei Phasenkontrastbeleuchtung ribartige Strukturen, die sich über das gesamte Blickfeld erstrecken können.
In Fig. 5 b verläuft die Tauchgrenze der Perylen-Mischschichten über darunterliegende Mischschichten, die an der milchigen Trübung zu erkennen sind; die hellen Punkte stellen die Aggregate der obersten Doppelschicht dar. Auf den Plättchen beobachtet man oftmals inhomogene Bereiche innerhalb der Schichten, die leicht durch verschmutzte Plättchen, zu schnelles Auftropfen der Misch-Lösung oder zu schnelles Zusammenschieben des gespreiteten Films entstehen können; man erkennt in solchen Fällen oft Inseln, Einbuchtungen, in Tauchrichtung verlaufende Streifen und dunkel erscheinende, nichtfluoreszierende Kanäle (Fig. 5 d), in denen sich offensichtlich kein Farbstoff befindet. Größere helle Flecken (Fig. 5 f) sind auf grobe Verunreinigungen (Staub) zurückzuführen. Aufnahme 5 g gibt den Ausschnitt eines eingetrockneten Tropfens einer 10^{-3} molaren benzolischen Perylenlösung, die auf ein mit 5 Arachidatschichten bedecktes Glasplättchen aufgetropft wurde, wieder; Perylen ist in kleinen Tafeln mit etwa 10 µ Kantenlänge auskristallisiert.

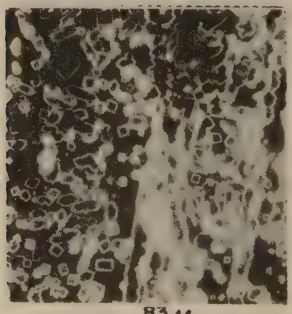


Fig. 5 g
Perylen-Kristalle

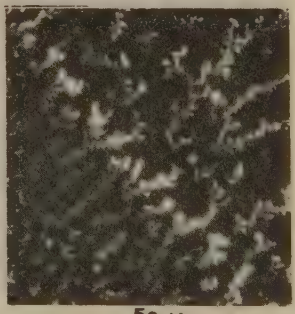


Fig. 5 h
Perylen-Arachidat-Kristalle

In Fig. 5 h ist eine andere Stelle desselben Tropfens fotografiert. An den Ästen der Kristallbäumchen sitzen Perylenkörner, die an der Fluoreszenz zu erkennen sind. Wahrscheinlich wurden die unterliegenden Arachidatschichten durch die benzolische Lösung zunächst aufgelöst, um dann nach Verdunsten des Benzols zusammen mit Perylen in Form dieser Kristallbäume auszukristallisieren. Benzperylen kristallisiert ebenfalls wie Perylen in tafelförmigen Kristallen aus. Coronen hingegen, dessen Mischschichten sich von denen des Perylens und Benzperylens unter dem Mikroskop hinsichtlich der körnigen Struktur nicht unterscheiden, kristallisiert in etwa 2o u langen Nadeln aus.

3.1 3 Mischschichten der Farbstoffe Z, M und R.

Die Mischschichten der Farbstoffe Z und M fluoreszieren nicht; hingegen beobachtet man eine sehr intensive, grüne Fluoreszenz an Mischschichten des Farbstoffs R. Die Mischschichten aller drei Farbstoffe zeigen unter dem Mikroskop körnige Strukturen, wie man in Fig. 6a und 6b sieht. Fig. 6b wurde mittels des negativen Phasenkontrastverfahrens aufgenommen. Auf der dunkleren Bildfläche der Fig. 6b befindet sich der Farbstoff M auf Ag-, auf der helleren, auf Glasunterlage.

Fig. 6a QA1Z4 (1/5)
Dunkelfeldbeleuchtung

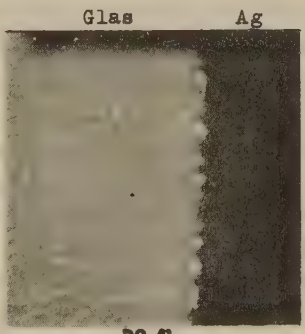


Fig. 6b A5AgM2 (1/3)
negativer Phasenkontrast
(anoptral)

3.1 4 Farnkrautartige, den Kristallbäumen ähnliche Formen wurden bei 1/2 Jahr alten Arachidatmischschichten (M=1/15) des N,N'-Distearyl-oxa-trimethincyaninjodids beobachtet. Im Falle von M=1/5 bzw. 1/3 und auch bei frisch hergestellten Mischschichten desselben Farbstoffs stellte man unter dem Mikroskop den Perylenmischschichten vergleichbar körnige Strukturen fest, die bei Anregung mit Blaulicht grün fluoreszierten. Auf silanierte Glasplättchen aufgezogene Arachidatmischschichten der Farbstoffe N,N'-Distearyl-oxa-monomethin-jodid bzw. N,N'-Distearyl-thia-monomethin-jodid, an denen Tillmann (19) den strahlungslosen Energieübergang untersuchte, ergaben selbst nach einigen Monaten k e i n e körnigen Strukturen.

3.1 5 Diskussion.

Auf Grund der mikroskopischen Untersuchungen ist anzunehmen, daß die Farbstoffe P, B, C, Z, M und R nicht als Kristallite in den monomolekularen Cd-Arachidatschichten vorliegen; Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten deuten auf Aggregatbildung hin. Ebenfalls ist auszuschließen, daß die Farbstoffmoleküle von einer Schicht zur nächsten diffundieren.

Die Größe der Aggregate, in denen der Farbstoff innerhalb der Schichten vorliegt, kann man nicht genau angeben.

Die Zahl der Aggregate pro cm^2 und pro Schicht läßt sich durch Auszählen der hellen Punkte auf den mikroskopischen Aufnahmen abschätzen. Man findet z.B. für eine Perylen-Mischschicht (M=1/4) für die Zahl der Aggregate im Mittel etwa 10^7 cm^{-2}; beträgt die durch Ablösen bestimmte Zahl der aufgezogenen Perylenmoleküle etwa $\sigma = 10^{14}$ cm^{-2}/Schicht, so sind pro Aggregat etwa 10^7 Moleküle enthalten. Bei einem Flächenbedarf von $1/\sigma = 30$ $Å^2$ pro Perylenmolekül sollte die Kantenlänge eines Aggregats etwa 1 μ sein; hierbei wurde

angenommen, daß die Perylenmoleküle zweidimensional angeordnet sind. Bei Übereinanderpacken von mehreren Molekülagen sollte die Kantenlänge entsprechend kleiner werden. Die Durchmesser der hellen Punkte (Fig. 5) liegen zwischen o,5 und 2,5 µ. Bei Auswertung der Fig. 6b, die mittels des negativen Phasenkontrasts aufgenommen wurde, gelangt man zu ähnlichen Ergebnissen. Mit Hilfe der Elektronenmikroskopie und der Röntgenstrukturanalyse ließe sich sehr wahrscheinlich der strukturelle Feinaufbau der Aggregate aufklären; diese Untersuchungen wurden nicht durchgeführt.

3.2 Bestimmung der aufgezogenen Farbstoffmenge durch Ablösen der Mischschichten.

Löst man die Farbstoffschichten von den Plättchen und mißt die Absorptionsspektren dieser Lösungen, so erhält man die normalen Lösungsspektren der einzelnen Farbstoffe. Daraus ist zu ersehen, daß die Farbstoffmoleküle in den Schichten keine chemischen Veränderungen erfahren haben und die von den Lösungsspektren verschiedenen Schichtspektren durch bestimmte strukturelle Anordnungen (Aggregate) der Farbstoffmoleküle bedingt sind.

Die von den Farbstoffschichten bedeckten Plättchenflächen (etwa 2 - 3 cm^2 pro Plättchenseite) werden zum Fluoreszieren gebracht und ausgemessen; im Falle der nicht fluoreszierenden Farbstoffe Z und M wird die bedeckte Fläche im Grünlicht durch eine schwache Trübung sichtbar.
Die Mischschichten der Farbstoffe P, B, C und M werden in jeweils 3 ml Benzol, die des Farbstoffs Z in 3 ml Pyridin und die des Farbstoffs R in 3 ml Chloroform von den Plättchen abgelöst. Die Absorptionsspektren dieser Lösungen werden mit dem Spektrographen Cary 14 gemessen.

Die durch Ablösen der Schichten bestimmte Zahl σ_g der Farbstoffmoleküle pro cm^2 und pro monomolekulare Schicht errechnet sich nach folgender Gleichung:

$$\sigma_g = V.E_{max}.N_L/1o^3.\varepsilon_{max}d.n.F \quad ;$$

darin sind E_{max} die Extinktion der Lösung im Maximum der Absorptionsbande, ε_{max} der entsprechende molare Extinktionskoeffizient in L/Mol.cm, den man aus Tabelle I entnehmen kann, d = 1 cm die Schichtdicke der Küvette, n die Anzahl der auf beiden Seiten aufgezogenen Mischschichten, F die eingetauchte Plättchenfläche und V das Volumen der Lösung in cm^3 ($V = 3\ cm^3$).

Tabelle I

Molare Extinktionskoeffizienten (ε_{max}) der Farbstoffe in Lösung (2o° C) und Absorptionsmaxima (λ_{max}) der Schichtspektren.

Farbstoff	λ(nm) max Lösung	ε x$1o^{-4}$ max (L/Mol.cm)	Lösungsmittel	Literatur	λ(nm) max Schicht
P	439	3,8	Hexan	1)	384
	252	4,o	"	"	26o
	439	3,8	Benzol	2)	
	252	4,8	Heptan	3)	
B	387	3,1	Benzol	4)	37o
	3o3	5,7	"	"	3o8
C	341	7,1	"	"	33o
	3o5	31	"	"	3o5
Z	628	14	Pyridin	5)	65o
	433	44	"	"	435
M	515	7,2	Benzol	6)	585
R	493	8,1	Chloroform	7)	54o

Literatur zu Tab. I: 1)Landolt-Börnstein, Bd.I,3.S.295 2) Molzahn, mündl. Mitteilg., 3) I. Tanaka (29), 4)E.Clar (22), 5)E. Schnabel, unveröffentl. Arb.6)K.H.Beck (12), 7) J. Sondermann, mündl. Mitteilung.

Die auf diese Weise ermittelten Werte für σ_g werden in Tabelle II mit den auf Grund des Mischungsverhältnisses Farbstoff/Arachinsäure (M) zu erwartenden Werten σ_{th} verglichen. Die angegebenen F- und E_{max}-Werte sind Mittelwerte der gemessenen Flächen und Extinktionen verschiedener Plättchen. Der relative Fehler liegt zwischen ± 5 bis ± 10 %. Wie aus Tabelle II ersichtlich, stimmen unabhängig von M und n die σ_{th}- und σ_g-Werte für Perylen innerhalb der Fehlergrenze gut überein; das trifft auch für Benzperylen (M=1/4, n=4)zu. Die Abweichungen im Falle der Farbstoffe C und Z lassen sich darauf zurückführen, daß z.B. wegen Schwerlöslichkeit der Farbstoffe im Lösungsmittel weniger gespreitet wurde als der angegebenen Konzentration entspricht. (Farbstoff Z wurde durch Zusatz von Pyridin und Methylenchlorid in Benzol löslicher gemacht). Liegen Farbstoff M bzw. R in nicht zu hohen Konzentrationen in den Schichten vor, stimmen die σ_g- und σ_{th}-Werte innerhalb der Fehlergrenze überein.

Man darf auf Grund der gefundenen σ_g-Werte annehmen, daß sich die Aggregate bildenden Farbstoffe ähnlich wie die als Monomere vorliegenden Farbstoffe nahezu quantitativ auf das Trägermaterial übertragen lassen und in den monomolekularen Cd-Arachidatschichten homogen verteilt vorliegen. Da auch keine Diffusion des Farbstoffs bzw. der Aggregate durch die Schichten beobachtet wurde, lassen sich an diesen Systemen optische und elektrische Eigenschaften untersuchen. Diese Systeme sind also den Mischschichten an die Seite zu stellen, in denen der Farbstoff als Monomere oder als Dimere vorliegt (8).

Tabelle II

Bestimmung der aufgezogenen Farbstoffmenge.

Farb-stoff	M	n	F (cm^2)	E_{max}	$\sigma_g \times 10^{-14}$ (cm^{-2})	$\sigma_{th} \times 10^{-14}$ (cm^{-2})
P	1/1,5	4	2,26	o,o58	3,o7	3,33
		2	2,58	o,o34	3,1	
		1o	2,16	o,142	3,o8	
	1/4	1o	2,16	o,o57	1,24	1,25
	1/12	24	2,16	o,o41	o,37	o,41
	1/24	3o	2,o4	o,o24	o,18	o,21
	1/5o	48	1,95	o,o18	o,o9	o,1
	1/1oo	44	2,o4	o,oo7	o,o37	o,o5
B	1/4	4	2,1	o,o33	1,26	1,25
C	1/4	1o	2,1	o,25	o,66	1,25
Z	1/5	8	1,92	o,22	o,6	1,o
M	1/3	2+)	4,o8	o,o41	1,25	1,67
		4	3,96	o,o74	1,2	
	1/1o	2+)	3,96	o,o13	o,41	o,5
R	1/2	4	4,o7	o,o86	1,25	2,5
	1/5	4	3,9	o,o48	o,74	1,o
		8	3,84	o,o91	o,7	
	1/1o	4	3,87	o,o26	o,4	o,5
	1/2o	4	3,77	o,o14	o,23	o,25
		8	3,77	o,o28	o,22	

+) Der Schichtaufbau der Plättchen war G1A4M1A1A2 bzw. G1A4A1M1A2.

3.3 Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der Mischschichten. Beschreibung der Meßmethoden.

3.3 1 Fluoreszenz.

Die zur Messung der Fluoreszenzspektren benutzte Apparatur wurde von D. Möbius (11) beschrieben.

Das Erregerlicht, zerlegt durch einen Einfachmonochromator der Fa. Leitz, trifft unter einem Winkel von 45° das zu messende Plättchen und wird im Falle der Wellenlänge 366 nm mit den Filtern UG1 und PIL 368 ausgefiltert; das unter 45° zur Plättchenebene austretende Fluoreszenzlicht wird mit einem GG13-Farbglas ausgefiltert und trifft nach Zerlegung in einem Gittermonochromator (Modell 33-86-4o der Fa. Bausch und Lomb) auf die Photokathode eines Multipliers (EMI 6256). Das vom Multiplier kommende Signal wird verstärkt und auf einen Kompensationsschreiber (Linecomb der Fa. Hartmann und Braun) gegeben.
Verwendet man zur Erregung Licht der Wellenlänge 432 bzw. 492 nm, so ist zwischen Einfachmonochromator und das Plättchen ein Farbglas AL 432 bzw. PAL492 eingeschoben.
Die aufgeschriebenen Fluoreszenzspektren sind Registrierspektren; mit Hilfe von Eichfaktoren, die die von der Wellenlänge abhängige Empfindlichkeit der Meßanordnung, insbesondere die des Multipliers berücksichtigen, sind die Spektren korrigiert und bezüglich des jeweiligen Fluoreszenzmaximums normiert.

3.3 2 Absorption.

Die hier verwendete Absorptionsapparatur stellt eine Weiterentwicklung der von Drexhage (14) beschriebenen Anordnung dar; es lassen sich Absorptionen im Bereich von o - loo % messen. Es wird das Verhältnis der Transmission T des mit Farbstoff-

schichten bedeckten Plättchens zur Transmission T_o eines Vergleichsplättchens, auf dem sich die entsprechende Anzahl reiner Cd-Arachidatschichten befinden, in Abständen von 2 - 1o nm gemessen. Wir bezeichnen im Folgenden mit $A = (T_o-T)/T_o$ die Absorption der Schichten.

Bei Verwendung von Glasplättchen als Trägermaterial machen sich Dickenunterschiede von Vergleichs- und Probeplättchen in dem Absorptionsspektrum ab 39o nm bemerkbar.

Ist die Schichtenzahl auf Probe- und Vergleichsplättchen unterschiedlich, beobachtet man bei Quarzplättchen zum Unterschied von Glasplättchen eine starke Abhängigkeit der Absorption von der Wellenlänge; hierbei nimmt die Absorption zu kürzeren Wellenlängen hin meist zu. Das beruht darauf, daß der Brechungsindex von Quarz (n_Q=1,46) von dem der Arachidatschichten (n_A=1,53= n_{Glas} (14a)) abweicht. Vergleichs- und Probeplättchen waren daher für die Absorptionsmessungen stets mit der gleichen Anzahl monomolekularer Schichten bedeckt.

Die Absorptionsspektren der Mischschichten ließen sich in der Absorptionsapparatur mit unpolarisiertem und linear polarisiertem Licht messen. Das durch ein Glan-Thompson-Prisma linear polarisierte Licht bildet mit der Plättchen-Normalen einen Winkel von $\beta = 45^o$.

Fig. 7
Schematische Darstellung der Absorptionsmessung mit polarisiertem und unpolarisiertem Licht (Erläuterungen s. Text).

Wie in Fig. 7 schematisch dargestellt, schwingt der elektrische Lichtvektor im Fall 1 senkrecht und im Fall 2 parallel zur Einfallsebene des Meßlichts. A_1 bzw. A_2 sind die nach Fall 1 bzw. 2 gemessenen A-Werte. Im Fall 3 steht das Plättchen senkrecht zum Meßstrahl des unpolarisierten Lichts; der entsprechende A-Wert wird mit A_3 bezeichnet.
Im Folgenden sei mit $a = 3 \times 2{,}3 \times E = 3 \times 2{,}3 \times \varepsilon \times \sigma / N_L$ ($a \ll 1$) die Absorption der Schicht für den Fall bezeichnet, daß die Moleküle ihr Übergangsmoment in Richtung des elektrischen Vektors des unter 90° auf das Plättchen einfallenden Lichts haben; darin sind ε der molare Extinktionskoeffizient des Farbstoffs in der Schicht, σ die Zahl der Farbstoffmoleküle pro cm^2 und $N_L = 6{,}023\ mol^{-1}$.

Senkrechte Durchstrahlung; Fall 3.
Bei räumlich statistischer Anordnung der Moleküle findet man für $A_3 = a/3$, bei statistischer Anordnung in der Ebene $A_3 = a/2$; für den Fall, daß die Übergangsmomente senkrecht zur Unterlage gerichtet sind, $A_3 = 0$.

Schräge Durchstrahlung ($\beta = 45^\circ$): Fall 1 und Fall 2 gemäß Fig.7. Die Absorption a ist wegen Schrägstellung der Plättchen ($\beta = 45^\circ$) um den Faktor $\sqrt{2}\,(1/\sin 45^\circ)$ vergrößert.

I. Die Uebergangsmomente sind statistisch in der Ebene angeordnet.

Fall 1: $A_{1,I} = \sqrt{2} \times a/2$ 1)

Fall 2: $A_{2,I} = \sqrt{2}\, a/2 \times \cos^2\alpha$ [+)] 2)

$A_1/A_2 = 1/\cos^2\alpha = 1{,}27$ 3)

[+)] Der Meßstrahl trifft nach Brechung in den Arachidatschichten nicht unter dem Winkel $\beta = 45^\circ$, sondern unter dem Winkel α auf die Chromophore der Moleküle; setzt man für den Brechungs-

index der Arachidatschichten $n_A = 1,53$ (14 a, 21) und für $\beta = 45^o$ in die Gleichung $n_A = \sin\beta/\sin\alpha$ ein, so errechnet sich für $\alpha = 27,5^o$.

II. Die Uebergangsmomente stehen senkrecht zur Plättchenebene.

Fall 1: $A_{1,II} = 0$ 4)

Fall 2: $A_{2,II} = a \times \sin^2\alpha \times \sqrt{2}$ 5)

$A_1/A_2 = 0$ 6)

III. Die Uebergangsmomente sind räumlich statistisch verteilt.

Fall 1: $A_{1,III} = \sqrt{2} \times a/3$ 7)

Fall 2: $A_{2,III} = \sqrt{2} \times a/3$ 8)

$A_1/A_2 = 1$ 9)

IV. Die Uebergangsmomente liegen zur Hälfte parallel und stehen zur Hälfte senkrecht zur Plättchenebene.

Fall 1: $A_{1,IV} = \sqrt{2} \times a/4$ 1o)

Fall 2: $A_{2,IV} = \sqrt{2} \times a/4 \times (\cos^2\alpha + 2\sin^2\alpha)$ 11)

$A_1/A_2 = o,82$ 12)

Für genauere Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß sich die in der vorliegenden Arbeit mit A bezeichnete Größe aus Absorption und Reflexion der Mischschichten zusammensetzt. Daher ergeben sich bei genauerer Betrachtung A-Werte, die sich von den oben gegebenen merklich unterscheiden (14 a). So ergibt sich in Fall I anstelle des Wertes $A_1/A_2 = 1,27$ der Wert 1,4o; experimentell findet man z.B. bei Cyaninfarbstoffen für $A_1/A_2 = 1,4$ (19).

3.4 Perylen (P) - Cd - Arachidat - Mischschichten.

3.4 1 Spektroskopische Untersuchungen von Perylen in Lösung und Schichten.

Fig. 8 gibt das von E. Clar (22) in methanolisch-äthanolischer Lösung bei -17o° C gemessene Perylenabsorptionsspektrum wieder.

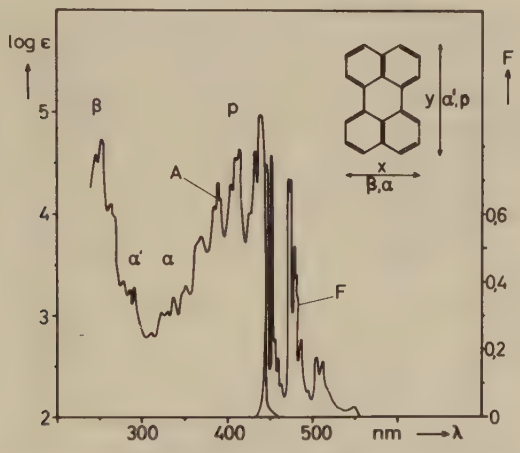


Fig. 8

A = Absorptionsspektrum ($\log \varepsilon$) des Perylens in Methanol/Aethanol bei -17o°C (22). F = Fluoreszenzspektrum (in willkürlichen Einheiten) des Perylens in Hexan bei -18o°C (23).

Mit diesem stimmt das von Zimmermann (24) und Personov (25) angegebene Absorptionsspektrum in Aethanol bei -18o°C überein; Personov findet in Hexan bei -196°C eine Aufspaltung der p-Bande in mindestens 38 Absorptionslinien, die Uebergängen in verschiedene Schwingungszustände zugeordnet werden. Die Absorptionspektren bei Zimmertemperatur in Methanol (26), in Aethanol (22), in Hexan (25) und in Benzol (eigene Messungen, Fig. 9a) unterscheiden sich von dem Spektrum nach Clar in Fig. 8 durch eine geringere Auflösung der Bandenfeinstruktur.

Nach Zimmermann (24), in Uebereinstimmung mit Williams (27), entsprechen die p- und α'-Banden Elektronenübergängen in der y-Richtung des Perylenmoleküls (Fig. 8), welche zu den in der x-Richtung polarisierten α- und β-Banden senkrecht stehen; die p-Bande sollte auf Grund von Absorptionspolarisationsmessungen aus gleich polarisierten Elektronenschwingungsbanden bestehen.

Die Perylen-Mischschichten werden im pH-Bereich von 5,5 - 6,o (T = 2o°C) nach der in Abschn. 2.4 beschriebenen Methode auf Quarzplättchen aufgezogen.

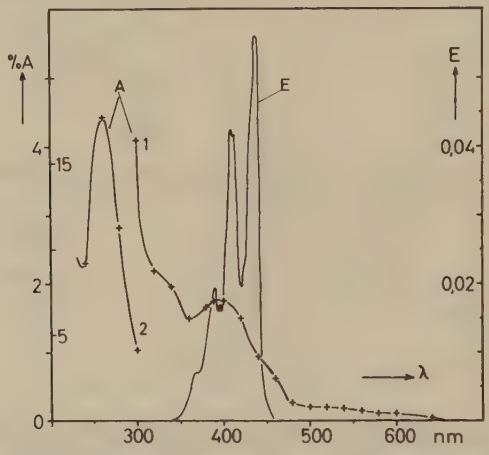


Fig. 9 a

A = Schicht-Absorptionsspektrum (%A) des Systems QA1P2 (1/1,5), gemessen mit unpolarisiertem Licht (Fall 3, Fig. 7): 1 - linke, äußere, 2 - linke, innere Ordinate. E = Lösungsspektrum (E = Extinktion) nach Ablösen der 4 Mischschichten (QA1P2) in 3 ml Benzol.

In Fig. 9 a ist das mit unpolarisiertem Licht gemäß Fig. 7, Fall 3 gemessene Absorptionsspektrum von 2 (beidseitig 4) Mischschichten abgebildet; als Vergleichsplättchen wird aus den in Abschn. 3.3 erläuterten Gründen ein mit 3 Cd-Arachidatschichten bedecktes Quarzplättchen benutzt.

Die p-Bande ist, wie aus Fig. 9 a ersichtlich, gegenüber dem Lösungsspektrum stark verändert; das neue Absorptionsmaximum liegt bei λ = 4oo nm. Das Maximum der β-Bande (ε_{max} = 26o nm) ist nur um etwa 8 nm gegenüber dem Lösungsspektrum längerwellig verschoben.

Weiterhin ist auffallend, daß der Absorptionswert des Maximums bei λ = 4oo nm um etwa das zehnfache kleiner ist als der bei λ = 26o nm; in Lösung (Fig. 8) findet man für die Maxima der beiden Banden 439 und 252 nm etwa gleich große Absorptionen.
Die Tatsache, daß das durch Ablösen der Perylenschichten erhaltene Absorptionsspektrum in Fig. 9 a mit dem Spektrum in Fig. 8 hinsichtlich des Maximums und der Schwingungsstruktur übereinstimmt, schließt Veränderungen der Perylenmoleküle durch chemische Reaktionen (z.B. Oxydation) aus. Es konnte gezeigt werden, daß sich selbst nach dreistündiger Belichtung mit weißem Licht einer Hg-Lampe (HBO-2oo) das Absorptionsspektrum von QA1P2 (1/1,5) nicht veränderte. Man beobachtete

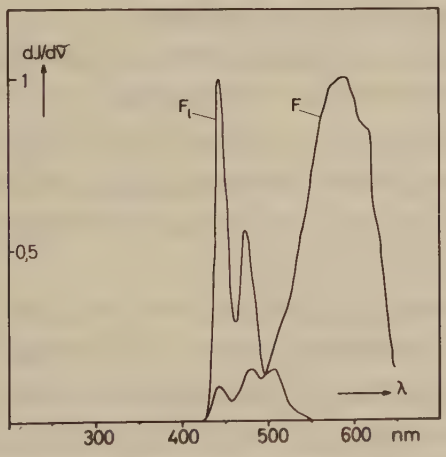


Fig. 9 b

F = Fluoreszenzspektrum des Systems QA1P2(1/1,5), Erregerlicht λ = 366 nm. Fl = Fluoreszenzspektrum einer 10^{-3}molaren benzolischen Perylen-Lösung.

lediglich im Fluoreszenzspektrum (Erregerlicht λ = 366 nm) eine geringe kurzwellige Verschiebung der Schulter bei 630 nm und eine Abnahme der Lösungs (Monomeren)-Fluoreszenz bei λ = 445 bzw. 475 nm. Bei Anregung mit Licht der Wellenlänge λ = 435 nm, also im Bereich der Monomeren-Absorption, treten die Fluoreszenzbanden bei λ = 475 und 505 nm gegenüber der Erregung mit λ = 366 nm stärker hervor; in diesem Falle ist dann auch die Abnahme dieser Banden nach Belichten sehr gut zu erkennen.

In Fig. 9 b sind die Fluoreszenzspektren einer benzolischen Perylen-Lösung und des Plättchens QA1P2(1/1,5) gegenübergestellt. Die in dem Schicht-Fluoreszenzspektrum zu erkennenden Banden bei λ = 445 bzw. 475 und die angedeutete Schulter bei 510 nm sind identisch mit den entsprechenden Banden des Lösungsfluoreszenzspektrums; die neue, breite Fluoreszenzbande hat ihr Maximum bei λ = 590 nm.

3.4 2 Dichroismus der Schichtspektren.

In Fig. 10 sind die mit polarisiertem Licht gemäß Fig. 7, Fall 1 bzw. 2 gemessenen Absorptionsspektren des Plättchens QA1P2(1/1,5) abgebildet. Die β-Bande bei λ = 260 nm entspricht nach Fig. 8 einem Elektronenübergang in der x-Richtung, die Bande im Bereich von 360 - 500 nm (p) einem Übergang in der y-Richtung des Perylenmoleküls.

Im Fall der β-Bande (λ_{max} = 260 nm) findet man nach Umrechnung der Absorptionswerte A_1 bzw. A_2 in die entsprechenden Extinktionswerte E_1 bzw. E_2 (da A nicht $\ll$1) für das dichroitische Verhältnis E_1/E_2 = 1,39; nach Gleichung 3, Abschn.3.32, S. 29, kann man annehmen, daß die Uebergangsmomente der β-Bande, also die x-Achsen der Perylenmoleküle statistisch in

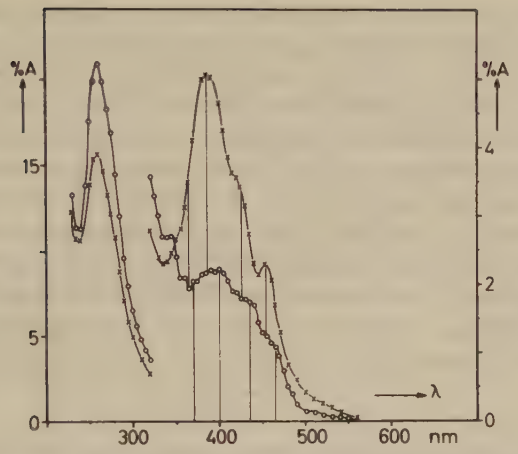


Fig. 1o

Absorptionsspektren des Systems QA1P2(1/1,5), gemäß Fig. 7:
-o- Fall 1, -x- Fall 2. Bereich 2oo - 3oo nm: linke Ordinate
" 3oo - 6oo " : rechte "

der Plättchenebene angeordnet sind. Für die p-Bande findet man entsprechend A_1/A_2 = o,o22/o,o51 = o,43 an der Stelle λ = 39o nm, was auf ein Herausragen der Längs(y)-Achse des Perylenmoleküls aus der Plättchenebene hindeutet (nach Gleichung 6) bzw. 12), Abschn. 3.3 2).

Aus Fig. 1o ersieht man, daß die Bande bei λ = 34o nm mit der β-Bande bei 26o nm gleichpolarisiert ist und der α-Bande des Lösungsspektrums, die ebenfalls bei 34o nm liegt, zugeordnet werden kann.

Die mit α' bezeichnete Absorptionsbande bei λ = 29o nm sollte nach Zimmermann (24) mit der p-Bande gleich polarisiert sein; diese Erwartung findet man durch den Verlauf des nach Fall 2 gemessenen Absorptionsspektrums (Fig. 1o) zwischen λ = 28o - 3oo nm bestätigt.

Stellt man zwischen Plättchen und Fluoreszenz-Monochromator

ein Polaroidfilter, so findet man für das Fluoreszenzmaximum bei λ = 590 nm den Wert I_1/I_2 = 0,5, für 475 bzw. 445 nm I_1/I_2 = 1; I_1 bzw. I_2 sind die Intensitäten des emittierten Lichts, dessen elektrischer Vektor senkrecht bzw. parallel zur Einfallsebene des Lichts schwingt. Man darf annehmen, daß das Emissionsmaximum bei λ = 590 nm einem Elektronenübergang in Richtung der senkrecht zur Plättchenebene stehenden Molekülachse entspricht. Auf Grund des gefundenen Dichroismus in Fig. 10 ist diese Molekülachse identisch mit der y-Achse des Perylens. Durch Messen des Polarisationsgrades ließ sich nachweisen, daß Absorptions- und Emissionsbande gleichpolarisiert sind (10).

3.4 3 Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten in Abhängigkeit des Molverhältnisses und der Zahl der Schichten.

In Tabelle IIIa sind die Absorptionswerte der bei pH = 5,5 - 6,0 auf Quarz, in Tabelle IIIb die entsprechenden Werte der beipH = 6 - 7 auf Glas aufgezogenen Perylen-Cd-Arachidat-Schichten und in Tabelle IIIc die Absorptionswerte der bei pH 7 - 8 auf Glas aufgezogenen Perylen-Ba-Stearat-Schichten (10) zusammengestellt. Zur Bestimmung der Absorptionswerte wurde jeweils das gesamte Absorptionsspektrum gemessen. In Abhängigkeit der Schichtenzahl n und des Molverhältnisses M sind jeweils für die Absorptionsmaxima bei λ = 380 bzw. 260 nm die Werte A_2/n bzw. A_1/n, das dichroitische Verhältnis A_1/A_2 und die Größen $A_2/n \times \sigma$ bzw. $A_1/n \times \sigma$ aufgeführt; darin sind A_2 bzw. A_1 die nach Fall 2 bzw. Fall 1 (Fig. 7) gemessenen Absorptionswerte in % und σ die Anzahl der Perylenmoleküle pro cm^2 und monomolekulare Schicht für das jeweilige Molverhältnis.

Bei gleichmäßiger Uebertragung der Perylenmenge auf das

Trägermaterial sollte unabhängig von n und M die Größe $A/n \times \sigma$ = Konstante sein. Wie aus Tabelle IIIa - c ersichtlich, ist innerhalb der Fehlergrenze der Experimente die erwartete Konstanz dieser Werte tatsächlich festzustellen.

T a b e l l e III

Absorptionswerte in Abhängigkeit von n (Zahl der Schichten) und M (Molverhältnis).

Tabelle IIIa

Perylen-Cd-Arachidatschichten auf Quarz bei pH 5,5 - 6 aufgezogen, für λ = 38o und 26o nm.

M	n	λ = 38o nm			λ = 26o nm		
		A_2/n (%)	A_1/A_2	$A_2/n \times \sigma$ (Å^2)	A_1/n (%)	A_1/A_2	$A_1/n \times \sigma$ (Å^2)
1/1,5	2	1,3	o,31	o,39	5,1	1,26	1,54
	4	1,62	o,54	o,49	5,35	1,32	1,6
		1,22	o,33	o,37	5,4	1,35	1,6
		1,25	o,44	o,38	5,2	1,39	1,56
		1,3	o,7	o,39	5,o5	1,29	1,53
	1o	1,26	o,55	o,38	4,5	1,3	1,4
1/4	1o	o,47	o,5	o,37	2,31	1,5	1,8
1/6	12	o,2	o,54	o,24	o,96	1,42	1,2
	16	o,25	o,58	o,3	o,97	1,2	1,2
1/12	4	o,17	1,28	o,42	o,87	1,31	2,1
	8	o,14	1,1	o,33	o,9	1,33	2,1
	12	o,13	1,o	o,3	o,9	1,35	2,1
	24	o,13	o,6	o,31	o,8	1,33	1,7
	44	o,14	o,7	o,34			
1/24	3o	o,o7	o,7	o,32	o,34	1,3	1,7
1/5o	24	o,o4	o,8	o,4	o,21	1,21	2,1
1/1oo	44	o,o15	o,2	o,3	o,o84	1,12	1,7

Tabelle IIIb
Perylen-Cd-Arachidatschichten bei pH 6 - 7 auf Glas aufgezogen, für λ = 38o nm.

Tabelle IIIc
Perylen-Ba-Stearatschichten bei pH 7 - 8 auf Glas bzw. Quarz aufgezogen, für λ = 38o nm.

Tabelle IIIb

M	n	A_2/n (%)	A_1/A_2	$A_2/n \times \sigma$ ($Å^2$)
1/1,5	4	o,93	o,51	o,28
	8	o,94	o,47	o,28
1/3	4	o,6	o,46	o,36
	8	o,5	o,5	o,3
1/6	16	o,19	o,55	o,23
	16	o,23	o,6	o,27
1/12	12	o,19	o,61	o,46
	12	o,17	o,6	o,4
	24	o,16	o,64	o,39
1/24	24	o,o7	o,78	o,32

Tabelle IIIc

M	n	A_2/n (%)	A_1/A_2	$A_2/n \times \sigma$ ($Å^2$)
1/1	$2^{+)}$	1,35	o,48	o,27
	$2^{+)}$	1,45	o,48	o,29
	$6^{+)}$	o,96	o,61	o,2o
	$6^{+)}$	1,2	o,55	o,24
	2	1,5	o,5	o,3o
	6	1,o	o,35	o,2o
1/3	$3^{x)}$	o,6	o,47	o,36
	$5^{x)}$	o,7	o,57	o,42
	$9^{x)}$	o,45	o,6	o,27
	$4^{o)}$	o,57	o,7	o,34
	$12^{o)}$	o,45	o,53	o,27
	$12^{s)}$	o,46	o,63	o,28
	18	o,41	o,61	o,25
1/6	$19^{x)}$	o,2	o,82	o,24
	38	o,21	o,76	o,25
1/37	18	o,o42	o,43	o,31
	1o	o,o6	o,83	o,44

Zu Tabelle IIIc:
+) Die Schichten wurden auf Quarzplättchen aufgezogen.
x) Diese Glasplättchen waren einseitig bedeckt. o) Mit 3 Ba-Stearatschichten hydrophobierte Plättchen. s) Zwischen 2 Perylen-Mischschichten befanden sich jeweils 2 Stearatschichten.

Aus diesen Befunden ist zu schließen, daß sich Perylen mit Hilfe von monomolekularen Fettsäureschichten gleichmäßig und reproduzierbar auf Plättchen übertragen läßt und innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches (M=1/1 - 1/1oo) das Gleichgewicht Aggregate-Monomere mit abnehmendem M nur gering auf die Seite der Monomeren verschoben wird.
Wie aus Fig. 1o, S. 35, ersichtlich, sind die Absorptionsmaxima der nach Fall 1 bzw. Fall 2 gemessenen p-Bande zueinander versetzt. Es lassen sich also im Bereich des p-Uebergangs für M=1/1,5 die zwei Bandensysteme p' (nach Fall 1) und p'' (nach Fall 2), deren Uebergangsmomente nahezu senkrecht aufeinanderstehen, unterscheiden. Nach Zimmermann (24) sind die Elektronenschwingungsbanden des p-Uebergangs gleichpolarisiert; es ist also unwahrscheinlich, daß die Maxima der p'-Bande bei 465, 435, 4oo, 39o und 37o bzw. die der p''-Bande bei 455, 425, 395, 38o bis 385 und 365 nm Schwingungsbanden des Hauptübergangs bei λ = 38o nm sind.

Für kleinere Molverhältnisse als 1/4 nimmt die Aufspaltung der Maxima der p'- und p''-Banden ab. Wie man aus Fig. 11 a und 11 b ersieht, liegen die Absorptionsbanden der nach Fall 2 (p'') und Fall 1 (p') gemessenen Spektren für M=1/5o und M=1/1oo übereinstimmend bei λ = 44o, 415, 39o, 38o und 365 nm; sie stimmen in der Lage mit den Maxima λ = 439, 415, 388 und 37o nm des Lösungsspektrums (Fig. 8) überein. Bis auf das Absorptionsmaximum bei λ = 38o nm lassen sich obige Nebenmaxima für M=1/5o bzw. 1/1oo den Lösungsbanden der Perylen-Monomeren zuordnen.

Fig. 11

Nach Fall 2 (Fig. 11 a) bzw. Fall 1 (Fig. 11 b) gemäß Fig. 7, S. 28, gemessene Absorptionsspektren der Perylen-Cd-Arachidatschichten in Abhängigkeit von M.
Ordinatenzugehörigkeit der Kurven im jeweiligen Wellenlängenbereich:
2oo - 3oo nm: 1(1/1,5) - linke innere; 2(1/24), 3(1/5o) - linke äußere; 3oo - 6oo nm: 1 - linke äußere; 2,3 rechte.
2oo - 6oo nm: 4(1/1oo) - rechte.

Fig. 11 a

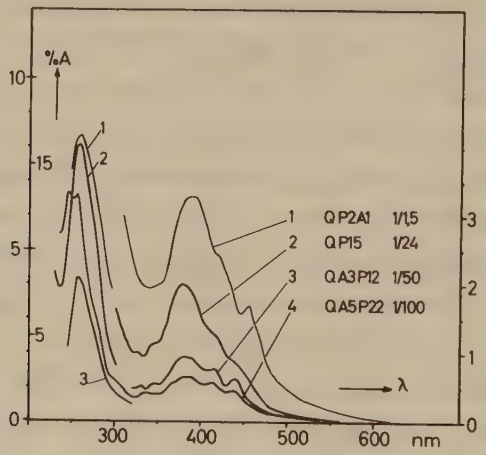
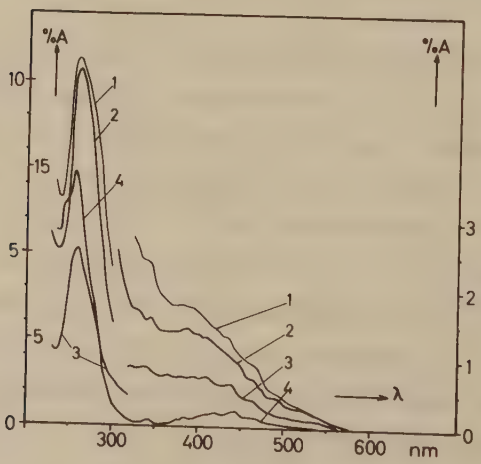


Fig. 11 b



In Fig. 12 sind die Fluoreszenzspektren (Erregerlicht λ= 366 nm) der Perylen-Mischschichten im Molverhältnis M= 1/1,5, 1/12, 1/24, 1/5o und 1/1oo abgebildet.

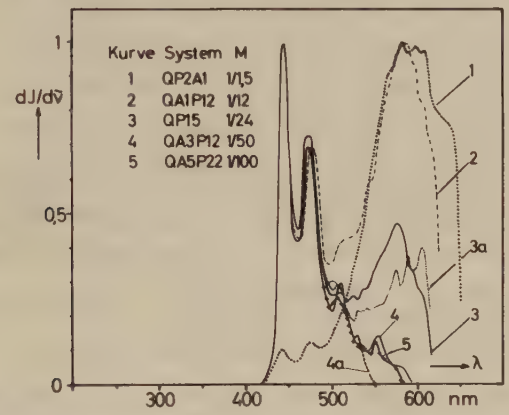


Fig. 12

Fluoreszenzspektren der Perylen-Mischschichten auf Quarz in Abhängigkeit von M. Erregerlicht λ= 366 nm. Im Fall der Kurve 4 a wurde mit Licht der Wellenlänge λ = 435 nm erregt; im Fall der Kurve 3 a wurde das Spektrum von QP15(1/24) direkt nach dem Aufziehen gemessen. Bei den übrigen Kurven waren die Schichten 8 Tage alt.

Die Schichten waren während der Fluoreszenz-Messungen etwa 8 Tage alt. Absorptionsspektren von gealterten Schichten sind gegenüber denen von frischen Schichten etwas verbreitert; entsprechend sind die Fluoreszenzspektren älterer Schichten weniger strukturiert und wie man in Fig. 12, Kurve 3 und 3 a sieht, kurzwellig verschoben. Die Fluoreszenz-Intensität unterscheidet sich nur geringfügig von der frischer Schichten (Fig. 12, 3 a). Man erkennt, daß die Fluoreszenzspektren (empfindliche Nachweismethode) von Schichten mit geringen Perylenkonzentrationen (z.B. QP15,M=1/24) durch Alterung nicht in Spektren übergehen, die Schichten mit höheren Perylenkonzentrationen entsprechen (z.B. QA1P12,M=1/12). Daraus kann man schließen, daß die Perylenmoleküle nicht von einer monomolekularen Schicht zur anderen diffundieren; die durch Alterung der Schichten hervorgerufenen, geringfügigen Veränderungen der Absorptions- bzw. Fluoreszenzspektren sind auf zweidimensionale Umordnungen innerhalb einer monomolekularen Schicht zurückzuführen.

Wie man sieht, nimmt die langwellige Fluoreszenzbande bei λ = 58o - 61o nm mit kleiner werdendem Molverhältnis zugunsten der Monomerenfluoreszenz bei λ = 445 bzw. 475 nm ab. Gleichzeitig hiermit verschiebt sich das langwellige Maximum zu kürzeren Wellenlängen hin. Von λ = 585 nm für M=1/12 verschiebt es sich nach 575 nm für M=1/24 und nach 555 nm für M=1/5o. Regt man das Plättchen QA3P12(1/5o) mit Licht der Wellenlänge λ = 435 nm an, also im Absorptionsmaximum des Lösungs(Monomeren)-Spektrums, verschwinden das Maximum bei λ = 555 nm und die Schulter bei λ = 58o nm;man beobachtet ein Spektrum, das mit dem Lösungsfluoreszenzspektrum praktisch übereinstimmt (Fig. 12, Kurve 4 a).

3.4 4 Deutung der Perylen-Schichtspektren.

Die Hauptbanden der Schicht-Absorptionsspektren bei λ = 26o bzw. 38o nm werden als Dimerenbanden gedeutet. Ein den in Fig. 11 a und b abgebildeten Schichtspektren für M $\leqslant$ 1/24 ähnliches Absorptionsspektrum, welches Ferguson (28) durch Einfrieren einer 7 x 10^{-5} molaren Perylen-Isopentan/Methylcyclohexan-Lösung bei 77°K erhielt, läßt sich als Dimerenspektrum identifizieren. Das Fluoreszenzmaximum der eingefrorenen Perylen-Dimeren wird bei λ = 55o nm gefunden.
Der molare Extinktionskoeffizient an der Stelle λ = 259 nm läßt sich nach Ferguson zu ε_{259} = 2 x 10^{7} cm^2/Mol abschätzen. Den entsprechenden Extinktionskoeffizienten in der Schicht für λ = 26o nm kann man mit Hilfe der gemessenen Absorption und der durch Ablösen bestimmten Perylenmenge σ_g berechnen. Wir betrachten das Beispiel von Fig. 11 b, QP15(1/24); es gilt für die nach Fall 1 gemessene Absorption an der Stelle

λ = 260 nm und unter der Annahme, daß die Uebergangsmomente der β-Bande statistisch in der Plättchenebene verteilt sind, die Gleichung 1), S. 29:

Gl. 1) $A_{1,I} = n \times \sqrt{2} \times a/2 = n \times \sqrt{2} \times 3 \times 2,3 \times \varepsilon_{260} \times \sigma_g/2 \times N_L$. Setzt man die experimentell bestimmten Werte A_1 = 0,105 (Fig. 11 b), σ_g = 1,8 x 10^{13} (Tab. II, S. 26) und für n = 30 (Zahl der Schichten) in Gl. 1) ein, errechnet man für den molaren Extinktionskoeffizienten der Schicht ε_{260}= 2,4 x 10^7 cm^2/Mol, was mit dem von Ferguson gefundenen Wert ungefähr übereinstimmt.

Der Aggregatzustand des Perylens in den monomolekularen Schichten ist also, falls die Perylenkonzentration nicht größer als M=1/24 ist, mit dem einer eingefrorenen Perylen-Isopentan/Methylcyclohexan-Lösung vergleichbar; wie aus Fig.12 ersichtlich, tritt für den Konzentrationsbereich M=1/12 bis 1/100 neben Dimerenfluoreszenz (λ_{mx} = 560 nm) eine intensive Monomerenfluoreszenz (λ_{max} = 445 nm) auf.

Zur Abschätzung der Monomeren-Konzentration im Fall des Schichtsystems QA3P12(1/50) wird angenommen, daß das Uebergangsmoment der Monomerenbande räumlich statistisch in der Schicht verteilt ist; man findet nämlich nach Fig. 11 a an der Stelle λ = 440 nm für A_1/A_2=1,0(vgl. Gl. 9), S. 30). Es gilt also Gl. 8), S. 30:

$A_{2,III} = n \times \sqrt{2} \times a/3 = n \sqrt{2} \times 3 \times 2,3 \times \varepsilon_{440} \times \sigma_g/3 \times N_L$.

Es wird angenommen, daß der molare Extinktionskoeffizient der Schicht-Monomeren an der Stelle λ = 440 nm gleich dem der benzolischen Lösung ε_{440} = 3,8 x 10^7 cm^2/Mol ist. Setzt man diesen Wert und für A_2 = 0,006, für n= 24 in die Gl. 8) ein, so errechnet man für σ_g = 1,2 x 10^{12} cm^{-2}.

Es liegen also etwa lo % der Perylen-Gesamtmenge (σ_{th}=lo^{13} cm^{-2} für M=1/5o) als Monomere in den Mischschichten vom Molverhältnis M=1/5o vor.

Wie aus Fig. 12 zu entnehmen ist, verhalten sich für QA3P12 (1/5o) die Fluoreszenz-Intensitäten der Maxima bei λ = 555 (Dimere) und 445 nm (Monomere) etwa wie 1/7; nimmt man für die Fluoreszenz-Quantenausbeute des Monomeren η_M= 1 an, so schätzt man bei lo % Monomerengehalt für die Dimeren-Quantenausbeute η_D= o,o3 ab; Ferguson gibt ebenfalls eine kleine Quantenausbeute der Dimeren an. Die von Ferguson (28) gemessenen Fluoreszenzbanden bei λ = 638 bzw. 615 nm ordnet er Excimeren bzw. Mikrokristalliten zu.

Im Fall der Perylenschichten darf man hiernach annehmen, daß für M=1/24 bis 1/loo die Perylenmoleküle in der Hauptsache als Monomere und Dimere vorliegen. Im Fall großer Konzentrationen (M=1/1,5 bis 1/12) wurden, wie bereits in Abschn. 3.1 2 beschrieben, aggregatförmige Gebilde in Form körniger Strukturen nachgewiesen. Nur in diesem Konzentrationsbereich beobachtet man eine Aufspaltung der Absorptionsmaxima in die mit p' und p'' bezeichneten Banden (S. 39). Bei den von Tanaka (29) gemessenen Einkristall-Absorptionsspektren stellt man ebenfalls zueinander senkrecht polarisierte Banden fest, deren Lage gut mit den in Fig. lo beobachteten p'- und p''-Banden übereinstimmen. Das Fluoreszenzmaximum findet Tanaka (29) bei λ = 6oo nm, in guter Uebereinstimmung mit den von uns untersuchten Schichtspektren. Die Messungen von Hochstrasser (3o), auch an Einkristallen des Perylens, bestätigen diese Ergebnisse.
In Fig. 13 ist die Anordnung der Perylenmoleküle innerhalb eines Einkristalls im Modell dargestellt.

Fig. 13
Modell eines Perylen-Einkristallausschnitts.

Man weiß aus röntgenographischen Untersuchungen nach Robertson (31) und Trotter (32), daß in der Elementarzelle des kristallinen Perylens vier Moleküle dimerenartig angeordnet sind. Kristalldaten (31): monoklinisch prismatisch, Kristallachsen a = 11,35, b = 1o,87, c = 1o,31 Å, β = 1oo,8°; Raumgruppe ist C_{2h}. Die vier Moleküle sind in Paaren um die Symmetriezentren gruppiert. Die größte intermolekulare Annäherung findet zwischen den zentro-symmetrisch verknüpften Paaren statt, deren interplanarer Abstand 3,47 Å beträgt. Die Fläche der Elementarzelle umfaßt nach Robertson (31) 123 $Å^2$, so daß auf ein Molekül ungefähr 3o $Å^2$ entfallen. Nach dem Kalottenmodell beansprucht ein "stehendes" Perylenmolekül 3,3 x 8,9 = 3o $Å^2$ und ein "liegendes" 8,9 x 11 = 1oo $Å^2$, d.h. es befinden sich bei dichtester Packung in einer monomolekularen Schicht 3,3 x $1o^{14}$ bzw. 1 x $1o^{14}$ Perylenmoleküle pro cm^2. Für den Fall M=1/1,5, wo einem Perylenmolekül eine Fläche von 3o $Å^2$ zur Verfügung steht, sollten sich in einer monomolekularen Cd-Arachidat-Schicht gerade 3,3 x $1o^{14}$ Perylenmoleküle pro cm^2 befinden, was man auch durch Ablösen der Schichten (Tab. II, S. 26) und die Schicht-Absorptionsmessuhgen (für Ext.koeff. der Dimeren ε_{26o} = 2 x 2,4 x $1o^7 cm^2$/Mol eingesetzt) findet.

Die Perylenmoleküle sind demzufolge in der in Fig. 13 sche-

matisch dargestellten Weise im Fall hoher Konzentration (M=1/1,5) als Aggregate in einer oder mehreren Molekülla gen zwischen den monomolekularen Arachidatschichten angeordnet. Kapazitätsmessungen von Beck (12) ergeben für die mittlere Dicke einer Perylenschicht (M=1) etwa lo Å, was nicht im Widerspruch zu der Annahme schrägstehender Perylenmoleküle steht.

Hochstrasser (3o), der Absorptionsspektren von Perylenein-kristallen (o,o6 - 1 μ dick) mit polarisiertem Licht gemessen hat, vermutet eine starke Dipol-Dipol-Wechselwirkung der Dimerenpaare innerhalb der Elementarzelle. Die Raumgruppe der Elementarzelle ist C_{2h}. Der erste Uebergang im Elektronenspektrum des Perylens sollte daher in 4 Kristall(Exciton)-Zustände aufspalten (Fig. 14). Die in Fig. 14 gezeichneten Pfeile symbolisieren die Vektoren der Uebergangsmomente.

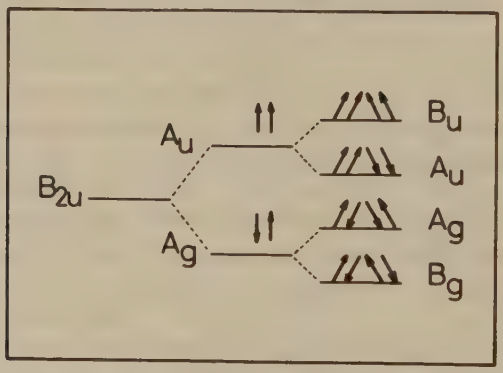
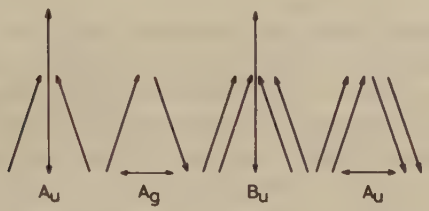


Fig. 14
Energieschema des B_{2u}-Uebergangs (p-Bande) kristallinen Perylens.

Der B_{2u}-Zustand des Monomeren spaltet bei der Dimerenbildung in die Zustände A_u und A_g auf; der A_u-Zustand des Dimeren spaltet durch Kopplung der Paare in der Elementarzelle in die Zustände B_u und A_u auf. Uebergänge in diese Zustände sind erlaubt, die in die g-Zustände sind symmetrie-verboten.
In Fig. 15 b sind die aus der Kristallordnung resultierenden,

senkrecht zueinander polarisierten Uebergangsmomente der B_u- und A_u-Zustände angegeben.

Fig. 15: Schematische Darstellung der resultierenden Uebergangsmomente (↕ ⟷).



a) b)

a) Perylen-Dimere, deren Moleküle nicht parallel zueinanderstehen (A_u-, A_g-Zustände).

b) Perylen-Kristall (A_u, B_u), vgl. Fig. 14 und Fig. 13.

Die bei den Absorptionsspektren der Perylen-Cd-Arachidatschichten gefundene Aufspaltung der "Lösungsbanden" 439 bzw. 41o bzw. 39o nm in die Maxima 465 und 455 nm bzw. 435 und 425 nm bzw. 4oo und 395 nm läßt sich somit mit Hilfe der Davydov-Theorie (Kopplung der Schwingungszustände) erklären; hierbei entsprechen die Maxima 465, 435 und 4oo nm den p'- und die Maxima 455, 425 und 395 nm den p''-Banden (Fig.1o,S.35).

Für die Entstehung des Absorptionsmaximums bei λ = 38o nm nimmt Hochstrasser (3o) ebenfalls wie für die Entstehung der längerwelligen Banden im Fall des Peryleneinkristalls eine starke Schwingungskopplung der Excitonzustände an. Nach Murell und Tanaka (33) wird diese Bande einem CT-Uebergang (^1R_u) zugeordnet, der mit dem entsprechenden angeregten Zustand der Dimerenpaare (^1E_u) in Konfigurationswechselwirkung (^1E_u-^1R_u) tritt. Von Azumi und Glynn (34) wird die sog. Ex-

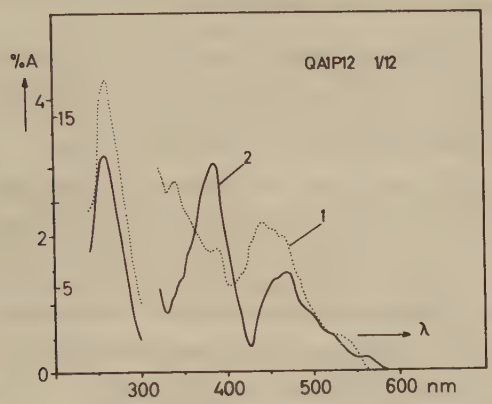
cimerenfluoreszenz (560 - 630 nm) aus einem durch Wechselwirkung zwischen CT- und molekularen Excitonzuständen stabilisierten Zustand ^1E_g-^1R_g interpretiert. Die Befunde von Ferguson (28) und unsere Untersuchungen an den Perylen-Cd-Arachidatschichten deuten hingegen, wie bereits oben ausgeführt, daraufhin, daß das Absorptionsmaximum bei λ = 380 nm einer reinen Dimerenbande zugeordnet werden kann.

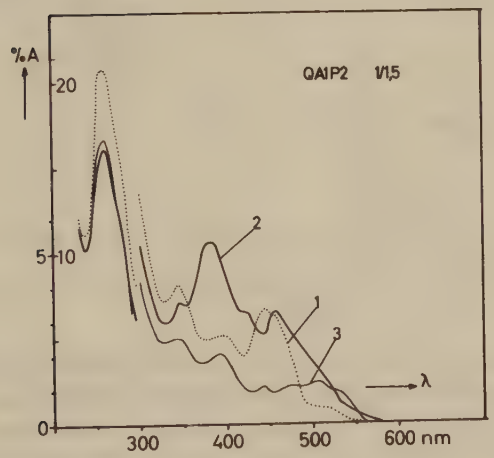
Durch Schwingungskopplung oder gestörte Symmetrie der Perylen-Dimeren können Uebergänge in die verbotenen g-Zustände (Fig. 14) erlaubt werden. Die Einwirkung der Schwingungskopplung auf Dimeren- und Aggregatspektren ist von Mc Rae (35) theoretisch untersucht worden. Mohatgi und Singhai (36) haben z.B. auf Grund des unterschiedlichen Intensitätsverhältnisses der A_u- und A_g-Absorptionsbanden im Falle von Fluoreszein- und Rhodamin-Dimeren nachgewiesen, daß die Moleküle der Fluoreszein-Dimeren stärker von der Parallel-Anordnung abweichen als die Moleküle der Rhodamin-Dimeren.

Eine ähnliche Aufspaltung beobachtet man bei einigen Absorptionsspektren der Perylen-Mischschichten, wo sehr wahrscheinlich durch Schichteinflüsse die Perylenmoleküle in den Dimeren unsymmetrischer (s. Fig. 15 a) angeordnet sind; es sind dann die in Fig. 15 a angegebenen, senkrecht zueinander polarisierten Uebergangsmomente zu erwarten. Die in Fig. 16 a bzw. Fig. 16 b abgebildete, zur Plättchenebene parallel polarisierte Bande zwischen λ = 440 und 460 nm läßt sich dem Uebergang in den A_g-Zustand und die senkrecht dazu polarisierte Bande bei λ = 385 nm dem A_u-Zustand (Fig. 15 a) zuordnen. Die oft bis λ= 550 nm reichenden Absorptionsbanden der Perylen-Mischschichten können als Uebergänge in die wegen Schwingungskopplung oder gestörter Symmetrie nicht streng verbotenen g-Zustände gedeutet werden.

Fig. 16

Schicht-Absorptionsspektren (% A): 1 - nach Fall 1, 2 - nach Fall 2, 3 - nach Fall 3 gemäß Fig. 7, S. 28, gemessen. 2oo - 3oo nm: linke innere, 3oo - 6oo nm: linke äußere Ordinate.





3.5 Mischschichten anderer aggregatbildender Farbstoffe.

3.5 1 Aromatische Kohlenwasserstoffe.

In Analogie zu Perylen wurden monomolekulare Cd-Arachidatschichten von Chrysen, Anthrazen, Coronen, Pyren und Benzperylen auf Quarzplättchen aufgezogen. In Fig. 17 bzw. 18 sind die Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Benzperylen (QB5,1/4)- und Coronenschichten (QC5,1/4) dargestellt. Wie aus Fig. 17 ersichtlich, zeigt das Schicht-Absorptionsspektrum von Benzperylen eine ähnliche Veränderung gegenüber dem durch Ablösen der Schichten erhaltenen Lösungsspektrum (ebenfalls Fig. 17) wie Perylen; man kann also auch Dimerenbildung annehmen.

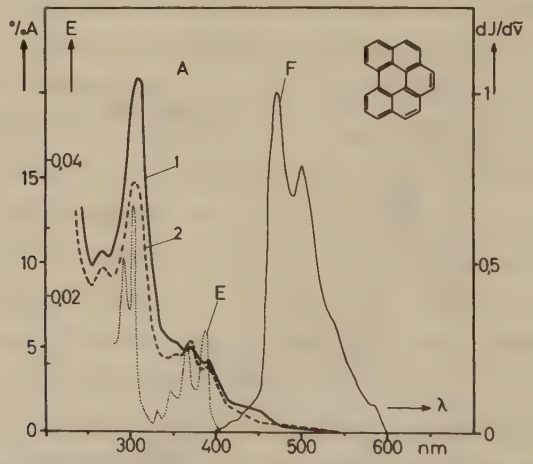


Fig. 17

System QB5(1/4).
A - nach Fall 1 bzw. 2 gemessene Absorptionsspektren (% A), F - Fluoreszenzspektrum ($dI/d\tilde{\nu}$), E - durch Ablösen der Schichten in 3 ml Benzol erhaltenes Lösungsspektrum (E = Extinktion).

Die Monomeren-Fluoreszenz, die in Lösung zwischen λ = 4oo - 45o nm beobachtet wird, ist bei den Schichten zu längeren Wellenlängen hin (45o - 6oo nm) verschoben. Ganz ähnlich verhalten sich Pyren-Mischschichten.

Im Fall des Coronens beobachtet man zwar eine breite, langwellig verschobene Fluoreszenzbande (Fig. 18), das Absorptionsspektrum stimmt aber mit dem Lösungsspektrum ungefähr überein.

Im Falle der Chrysen-Mischschichten findet man eine gute Uebereinstimmung sowohl des Absorptions- als auch des Fluoreszenzspektrums mit den entsprechenden Lösungsspektren.

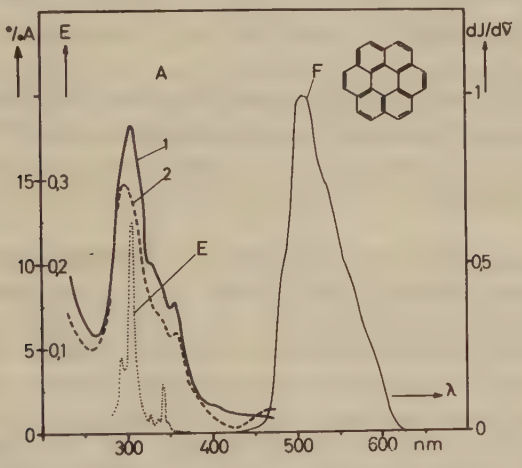


Fig. 18
System QC5(1/4). Kurvenbezeichnungen s. Fig. 17.

Die diskusähnlichen Moleküle wie Pyren, Benzperylen und Perylen bevorzugen die Gitterstruktur, in der pro Elementarzelle 4 Moleküle paarweise angeordnet sind (31); hierdurch ist die Wechselwirkung der Moleküle untereinander begünstigt. In Anthrazen- und Chrysen-Kristallen befinden sich hingegen pro Elementarzelle nur 2 Moleküle; die Kopplung zwischen den Molekülen ist klein verglichen mit der intramolekularen Energie.

Größere Moleküle wie Ovalen oder Coronen nehmen eine Mittelstellung ein. Von Stevens (37) wurde gezeigt, daß die Excimeren-Fluoreszenzen(28 a) bei kristallinen Aromaten auftreten, wenn in der Elementarzelle Dimeren-Sandwichstruktur vorliegt.

Zusammenfassend ergibt sich, daß für großes M (M=1/1,5 - 1/4) die Spektren der monomolekularen Mischschichten des Chrysens, Pyrens, Perylens, Benzperylens oder Coronens ähnliche Abweichungen wie die entsprechenden Spektren sublimierter Filme (26) und Kristalle (29, 3o, 37) von den Lösungsspektren (4o) zeigen.

3.5 2 Die Farbstoffe Z, M, R, Hämin und all-trans-β-Carotin.

Zink-Tetrabenzporphin (Z), welches durch Sauerstoff und Licht nicht zerstört wird, wurde als Modellsubstanz für natürlich vorkommende Porphinderivate (Cytochrome, Chlorophyll) auf Quarzplättchen und Metallschichten aufgezogen; die Spektren werden im Zusammenhang mit den Aktionsspektren in Abschn. 6,1 diskutiert.

In der gleichen Weise läßt sich Hämin in monomolekularen Mischschichten aufziehen.+) Man findet, daß die Soret-Bande des Hämins bei λ = 41o nm mit der des Zink-Tetrabenzporphins bei λ = 43o nm gleichpolarisiert, dagegen die Bande bei λ = 63o nm senkrecht dazu polarisiert ist. Nach Williams (39) kann man die Banden zwischen 54o - 66o nm auf eine Wechselwirkung zwischen den Elektronenübergängen des Porphinkerns und dem Charge-Transfer (CT) vom Kern zum positiv geladenen Ferri-Ion zurückführen.

Das Absorptionsspektrum der monomolekularen β-Carotin-Mischschichten+) unterscheidet sich vom Lösungsspektrum (41) durch die Verbreiterung der Hauptbande zwischen 4oo und 5oo nm; den gleichen Unterschied stellt man bei den von Rosenberg (42) angegebenen Filmspektren fest.

Die Eigenschaften der monomolekularen Mischschichten des Farbstoffs M werden in Abschn. 5, die des Farbstoffs R im folgenden Abschnitt beschrieben.

+) s. (1o)

3.6 Cd-Arachidat-Mischschichten des Farbstoffs R.

3.6 1 Absorptions- und Fluoreszenzspektren.

Farbstoff R, ein mit einem Stearylrest versehener Merocyaninfarbstoff, wurde von Dr. Reichardt (43) synthetisiert und von Dr. Sondermann (44) dünnschichtchromatographisch (Smp.= 146,6°) gereinigt. Der Farbstoff ist solvatochrom. Die Absorptionsmaxima liegen für die Lösungsmittel Benzol bei λ = 495, Chloroform λ = 493, Aceton λ = 487 und Methanol λ = 478 nm. In Fig. 19 sind Absorptions- und Fluoreszenzspektrum einer methanolischen (etwa 2,3 x 10^{-5}molar) Lösung abgebildet.

Zieht man 2 Farbstoff R-Cd-Arachidatschichten (G1A5R2, 1/5) bei pH 5,3 (2o°C) im Molverhältnis M=1/5 auf hydrophobierte Glasplättchen auf, so erhält man die in Fig. 2o abgebildeten Absorptions- und Fluoreszenzspektren.
Das Absorptionsmaximum der spitzen Bande liegt bei λ = 538 nm, bei λ = 55o nm beobachtet man eine Schulter. Die kurzwelligen Nebenbanden liegen bei λ = 5oo und 46o nm. Löst man die Mischschichten von dem Plättchen in 3 ml Chloroform (Tab. II, S.26) ab, so findet man das in Fig. 2o abgebildete Absorptionsspektrum (Kurve E), welches dem Absorptionsspektrum in Fig. 19 entspricht. Die Fluoreszenzbande ist ebenfalls sehr scharf ausgeprägt mit einem Maximum bei λ = 545 nm und einer Nebenbande bei 59o nm.

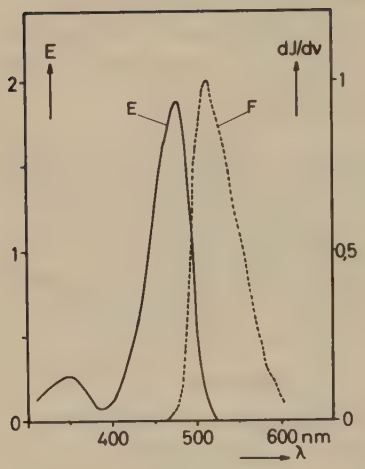


Fig. 19

Lösungsspektren des Farbstoffs R in Methanol (2,3 x 10^{-5}M/L). E = Absorptions (Extinktion)- und F = Fluoreszenzspektrum, (Erregerlicht λ = 435 nm).

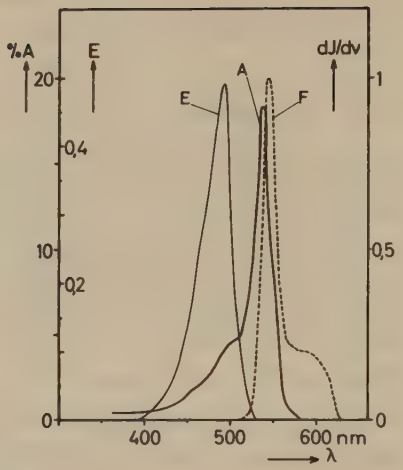


Fig. 2o

System G1A5R2(1/5): A = Absorptions (% A)-, F = Fluoreszenzspektrum (dI/d$\tilde{\nu}$). E = durch Ablösen der Schichten in 3 ml $CHCl_3$ erhaltenes Spektrum.

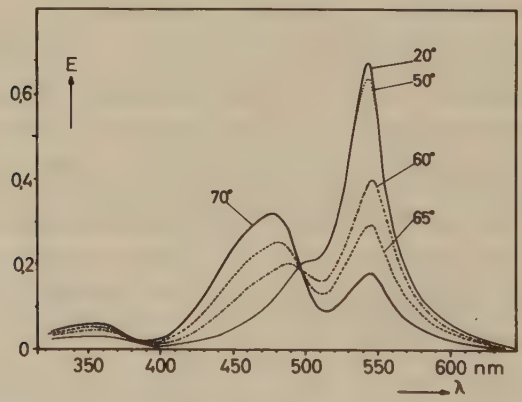


Fig. 21

Temperaturabhängigkeit (in °C) der Absorptionsspektren (E) des Farbstoffs R in Aethanol-Wassergemisch.

Farbstoff R ist wasserunlöslich; gibt man aber zu einer äthanolischen Farbstofflösung geringe Mengen Wasser, beobachtet man das Entstehen einer rötlich-grün opaleszierenden (Fluoreszenz) kolloidalen Lösung (bis jetzt 6 Monate beständig), die beim Erhitzen gelb und nach dem Abkühlen wieder rötlich wird.+) Das Absorptionsmaximum dieser Lösung liegt, wie aus Fig. 21 ersichtlich, bei λ = 545 nm. Die Lösung wurde im Cary-Spectrographen 14 bei verschiedenen Temperaturen thermostatisiert; das Maximum bei λ = 545 nm nimmt mit zunehmender Temperatur zugunsten der Bande bei λ= 478 nm ab. Nach Abkühlen dreht sich der Effekt um; bei zu schnellem Abkühlen beobachtet man rötliche Kriställchen.

In Fig. 22 sind die Absorptionsspektren von je 2 Mischschichten (M=1/5 bzw. 1/5o) in Abhängigkeit der Temperatur wiedergegeben. Ganz ähnlichen Verlauf der Spektren bei den einzelnen Temperaturen erhält man für Mischschichten mit M=1/1oo. Wie in Lösung setzt die Abnahme der Bande bei λ= 54o nm zwischen 5o - 6o °C ein.

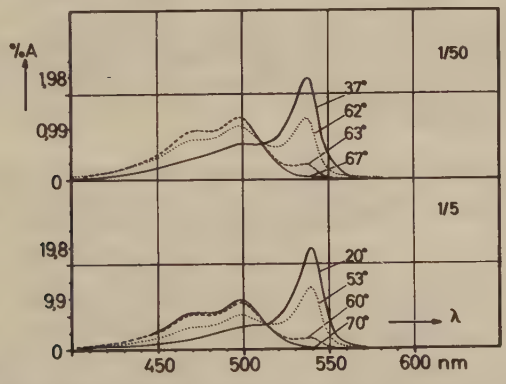


Fig. 22 Temperaturabhängigkeit der Schicht-Absorptionsspektren. Systeme: G1A5R2(1/5) und G1A5R2(1/5o).

+) Ein dem Farbstoff R entsprechender Farbstoff, der an Stelle des Stearylrestes eine Aethylgruppe trägt, ergibt in äthanolisch-wässriger Lösung keine Aggregate; wegen Wasserlöslichkeit läßt er sich nicht in Mischschichten aufziehen.

Die Spektren der Fig. 22 wurden in einer von Bücher und Pfau (46) konstruierten Absorptionsapparatur für kleine Absorptionen kontinuierlich registriert; der Fehler der Messungen beträgt für den Absorptionsbereich 1 % etwa 1o %. Mittels einer von Pfau (46 a) entworfenen Zusatzmimik für Temperaturmessungen läßt sich die Temperatur in Nähe des zu messenden Plättchens angeben; die Temperatur wird durch Heizwiderstände erhöht.

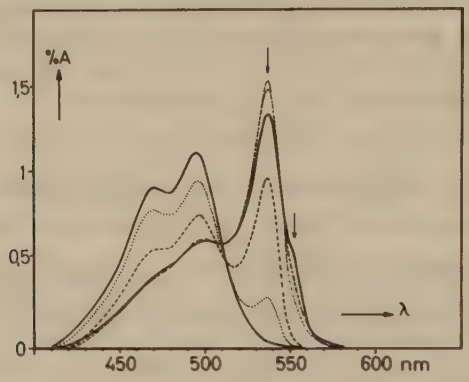


Fig. 23

System G1A5R2(1/5o). Ueberführung der Aggregatbanden bei λ = 555 und 54o nm in die Monomerenbande (λ_{max} = 495 nm) durch Temperaturerhöhung. —— (λ_{max} = 54o nm): 2o°C, -.- nach 2o Min. Stehenlassen, - - - bzw. ··· : 5o - 65° C, —— (λ_{max} = 495 nm): 7o°.

Läßt man Mischschichten in der Meßapparatur einige Minuten stehen, so beobachtet man eine Abnahme der Schulter bei λ = 555 nm, wie aus Fig. 23 ersichtlich; gleichzeitig nimmt das Absorptionsmaximum bei λ = 54o nm zu; dieser Effekt wird durch vorsichtiges Erwärmen verstärkt. Durch weiteres Erwärmen vermag man die Bande bei 54o nm völlig in die mit dem Absorptionsmaximum bei λ = 495 nm zu überführen.

Die scharfe Absorptionsbande bei λ = 54o nm und die Schulter bei λ = 555 nm werden Aggregaten des Farbstoffs R zugeordnet, die ähnlich wie die sogenannten "Scheibe-Polymeren" (45)

aufgebaut sind; bereits durch geringes Erwärmen gehen die "555er-Aggregate" in die stabileren "54oer" über (Fig. 23). Entsprechend findet man im Fluoreszenzspektrum ein scharfes Maximum bei λ = 545 nm und eine sehr schwache Schulter bei etwa 56o nm (Fig. 2o). Die nach Erhitzen auf 7o° erhaltenen Absorptionsspektren (Fig. 22 und 23) entsprechen den Lösungsspektren (Fig. 19 und 2o) des monomer vorliegenden Farbstoffs.

Im Fall der "Scheibe-Polymere", die durch langwellig verschobene, scharfe Absorptions- und Fluoreszenzbanden charakterisiert sind, lagern sich bestimmte kationische Cyaninfarbstoffe in wässriger Lösung zu fadenähnlichen Aggregaten aneinander; diese lassen sich durch Erwärmen reversibel in die Farbstoff-Monomeren überführen.

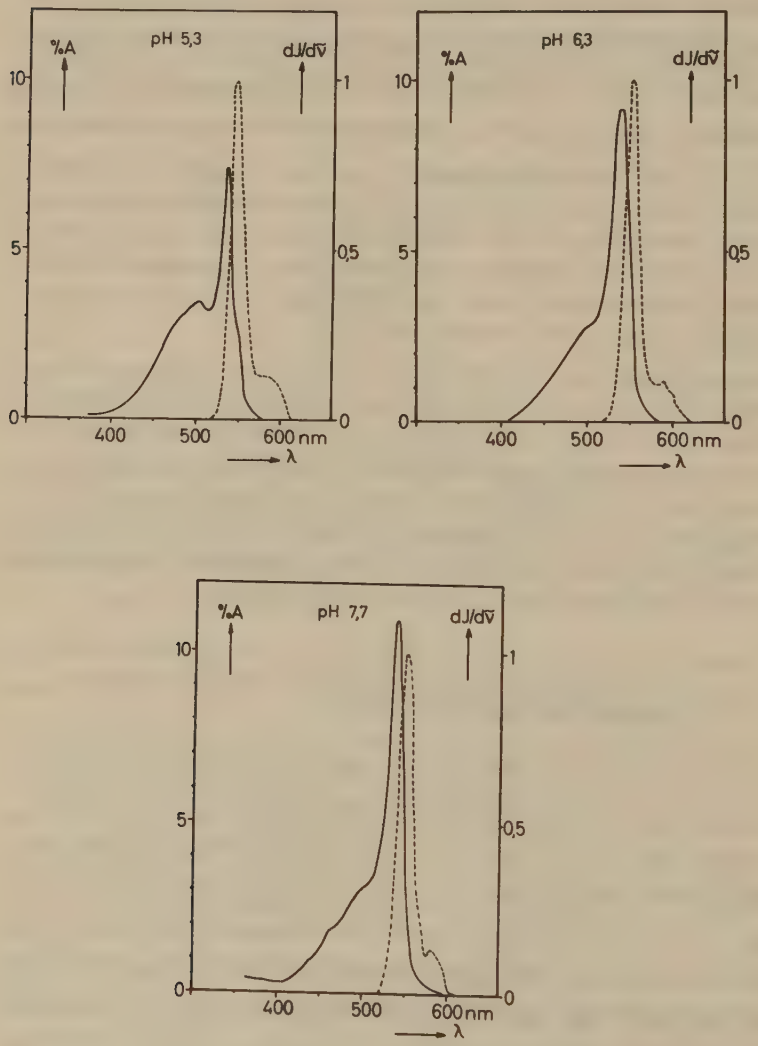
Nach einstündigem Bestrahlen mit dem Gesamtlicht einer Hg-Lampe (HBO-2oo) und auch nach Belichten mit monochromatischem Licht (Filter PAL 49o) der Mischschichten des Farbstoffs R nimmt die grüne Fluoreszenz ab, während das Absorptionsspektrum nahezu unverändert geblieben ist. Durch Erwärmen der Schichten wird die Fluoreszenz ebenfalls geringer; die Aggregate werden in Monomere überführt, es ist aber keine Monomerenfluoreszenz bei λ = 515 nm zu beobachten.

3.6 2 pH-Abhängigkeit der Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten.

Fig. 24 geben die Absorptions- und Fluoreszenzspektren von Farbstoff-R-Cd-Arachidatschichten (G1A5R1o, 1/5o) wieder, die bei pH 5,3, 6,3 und 7,7 bei 2o°C aufgezogen wurden. Mit pH-Anstieg von 5,3 auf 6,3 nimmt die Absorption im Maximum zu, wobei gleichzeitig hiermit eine langwellige Verschiebung der Absorptions- und Fluoreszenzmaxima von 535 nach 54o und von 545 nach 554 nm einhergeht; von pH 6,3 auf 7,7 beobachtet man eine nochmalige Absorptionszunahme, während sich die

Fig. 24

——— Absorptionsspektren (% A), - - - Fluoreszenzspektren ($dI/d\tilde{\nu}$) des Systems G1A5R1o(1/5o) in Abhängigkeit des pH; Erregerlicht λ = 49o nm.



Maxima der Absorption von 54o nach 537 und die der Fluoreszenz von 554 nach 55o nm verschieben. Es ist auch auffallend, daß beim Uebergang vom sauren zum alkalischen Bereich die Monomerenbande bei etwa λ = 5oo nm abnimmt und, wie schon erwähnt, die Aggregatbande zunimmt. Diese Effekte beobachtet man auch bei Mischschichten für M=1/5 oder 1/1oo.
In Tabelle IV sind die Absorptionswerte (unpolarisiert) der Aggregatbande bei etwa 54o nm in Abhängigkeit des pH, des Molverhältnisses M und der Anzahl der Schichten n zusammengestellt; außerdem sind die jeweiligen Maxima der Absorption und Fluoreszenz angegeben.

Tabelle IV

Absorptionswerte im Maximum der Aggregatbande in Abhängigkeit von pH, M,und n; Angabe der jeweiligen Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima.

M	n	pH	A (%)	Maxima (nm) Absorption	Fluoreszenz
1/5	2	5,3	17	538	545
		5,6	18,2	54o	555
		6,4	19,3	54o	555
		7,8	19,8	54o	
	4	5,8	33,o	54o	555
1/5o	2	5,5	2,o	538	
	4	5,4	3,2	535	
	1o	5,3	8,o	535	545
		6,4	9,o	54o	555
		7,7	11,o	537	55o
1/1oo	4	5,4	1,6	535	
	16	5,8	6,3	538	555
	2o	7,8	7,6	537	55o

3.6 3 Dichroismus der Schicht-Absorptionsspektren des Farbstoffs R.

Die gemäß Fig, 7, S. 28, mit polarisiertem Licht gemessenen Absorptionsspektren eines mit je 4 Mischschichten beidseitig bedeckten Plättchens G1A5R4(1/1oo) sind in Fig. 25 abgebildet. Tabelle V gibt die für verschiedene Molverhältnisse dichroitischen Verhältnisse im Absorptionsmaximum λ = 54o nm wieder.

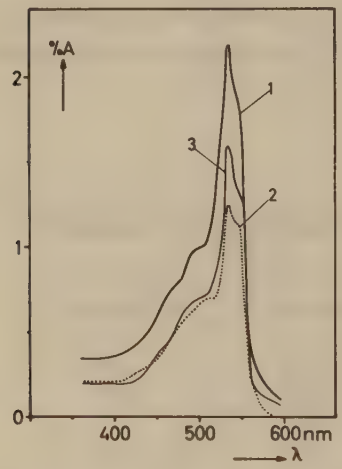


Fig. 25

Absorptionsspektren des Systems G1A5R4(1/1oo). Kurve 1 bzw. 2 nach Fall 1 bzw. 2 mit polarisiertem, Kurve 3 nach Fall 3 mit unpolarisiertem Licht gemäß Fig. 7, S. 28, gemessen.

Tabelle V: A_1/A_2 für λ = 54o nm in Abhängigkeit von M.

M	n	$A_{1,54o}$(%)	$A_{2,54o}$(%)	A_1/A_2
1/5	2	17,5	1o,3	1,7
1/1o	2	13,o	8,2	1,58
1/2o	2	6,7	4,4	1,52
1/5o	4	4,o4	2,26	1,78
1/1oo	4	2,o4	1,2	1,7

Für die Farbstoff R-Mischschichten müßte man die wahren Absorptionswerte nach der Methode von Drexhage (14 a) bestimmen; man hat dann kleinere als die in Tabelle V ange-

gebenen zu erwarten. Es ist wahrscheinlich, daß u.a. das unterschiedliche Reflexionsvermögen der Farbstoffschicht für senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht die Abweichung des gefundenen dichroitischen Verhältnisses vom theoretischen Wert hervorruft.

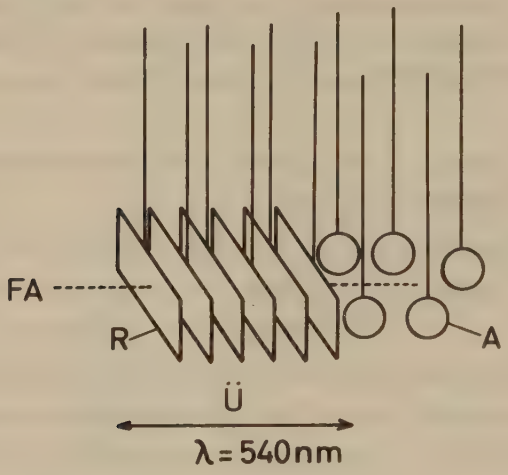
Auf Grund des beobachteten Dichroismus ist anzunehmen, daß die Uebergangsmomente der Farbstoff-Aggregate parallel zur Plättchenebene liegen.

3.6 4 Anordnung des Farbstoffs R in den monomolekularen Schichten.

Es wird angenommen, daß die Moleküle des Farbstoffs R, wie in Fig. 26 schematisch dargestellt ist, eng aneinander gepackt sind und daß derartige Aggregate zwischen die Arachidatmoleküle eingebettet sind; die Stearylreste ragen in die Arachidatschichten hinein. Die Uebergangsmomente der Einzelmoleküle bilden mit der Fadenachse einen Winkel ($\neq 90^{o}$), so daß in Richtung der Fadenachse ein Uebergangsmoment (λ_{max}= 540 nm) resultiert.

Ein Farbstoffmolekül beansprucht nach Abschn. 2.5 eine Fläche von 45 - 50 $Å^2$. Die mit Hilfe des Kalottenmodells bestimmten Dimensionen eines Moleküls sind in Fig. 26 angegeben. Das einzelne Farbstoffmolekül besitzt ein Dipolmoment von etwa 10 D (47); der negative Pol ist in Nähe der Nitro- bzw. Aldehydgruppe und der positive Pol im Benzthiazolinring lokalisiert. Es wird angenommen, daß innerhalb der Aggregate der negative Teil eines Moleküls dem positiven des benachbarten Moleküls gegenübersteht. Die beiden beobachteten Aggregatformen (λ_{max}= 540 bzw. 555 nm), die von dem Ionenmilieu und der Temperatur der Schichten und sehr wahrscheinlich

von der Anordnung der bereits aufgezogenen Schichten abhängen, unterscheiden sich möglicherweise durch eine geringe Verschiebung der positiven und negativen Schwerpunkte zueinander.



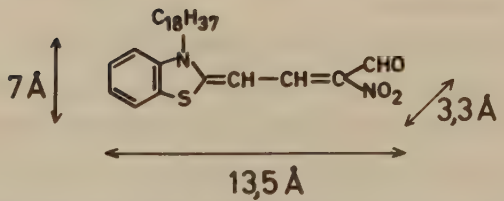


Fig. 26

Schematische Darstellung der Anordnung der Farbstoff R-Aggregate in einer monomolekularen Arachidatschicht.
R = Farbstoff R, A = Arachidat, FA = Fadenachse des Aggregats, Ue = Richtung des Uebergangsmoments der Aggregatbande (λ_{max} = 540 nm). Dimensionen eines Farbstoffmoleküls (nach Kalottenmodell).

4. INNENWIDERSTAND R_i DER MONOMOLEKULAREN FETTSÄURE-SCHICHTEN.

4.1 Meßzelle und Form der Plättchen.

Auf gereinigte Glasplättchen werden nach der in Abschn. 2.2 beschriebenen Methode die entsprechenden Metallschichten aufgedampft; die durch eine Maske bestimmte Form der Aufdampffläche ist in Fig. 27 a abgebildet. Die runde Metallfläche beträgt F = o,63 cm^2 (d = o,9 cm). Die monomolekularen Schichten werden bis 2 - 3 mm oberhalb dieser Fläche aufgezogen. Im Falle der Ag- bzw. Au-Aufdampfschichten wird der Metallhals am Ende des Glasplättchens mit Leitsilber (nach Aufdampfen), im Falle der Al-Schichten mit Indium (vor Aufdampfen), bestrichen; man erhält gut leitfähige Elektroden.

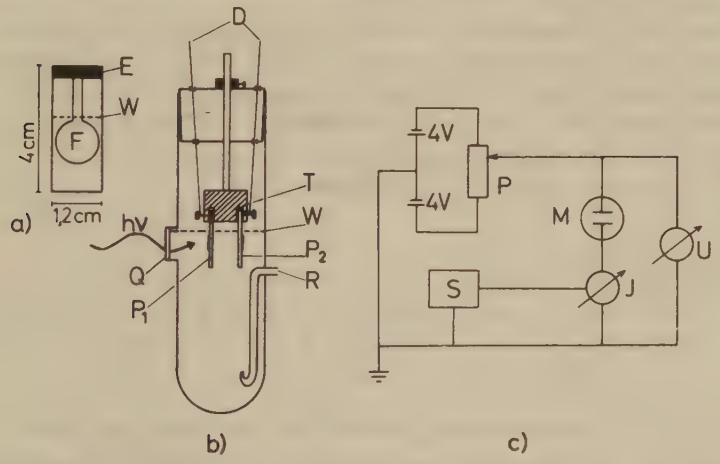


Fig. 27

a) Mit Metallschicht bedampftes Plättchen: E - Leitsilber- bzw. Indium-Elektrode, F - belichtete Fläche (o,63 cm^2), W - Wassergrenze.
b) Meßzelle: T - Teflonblock, Q - Quarzfenster, W - Wasserstand, R - Gaseinleitungsrohr, P_1, P_2 - Plättchen, D - Meßdrähte.
c) Anordnung zur Messung der I/U-Kennlinie von monomolekularen Schichten: P - Helipot (1o kOhm), M - Meßzelle, J - Keithley 61o B, U - Grundig Voltmeter RV 11 (1o MOhm), S - Rohde und Schwarz Enograph G, 4 V-Batterien.

Die mit bidestilliertem Wasser gefüllte Meßzelle (Fig. 27 b) ist von einem dreifach durchbohrten Stopfen bedeckt; durch die mittlere Bohrung ist ein Stab, an dem ein Teflonblock befestigt ist, durchgeführt. Das zu belichtende und messende Plättchen und das Vergleichsplättchen als Gegenelektrode sind im Abstand von o,8 cm in dem Teflonblock mit Klemmschrauben festgeklemmt. Von den beiden Klemmschrauben werden die Meßdrähte abgeführt. Zur elektrischen Abschirmung wird die Glasoberfläche der Meßzelle mit Leitsilber bestrichen und geerdet. Mittels einer Schraube, die durch zwei kleine Metallblöcke geschient ist, läßt sich die Halterung verschieden hoch einstellen. Die Plättchen werden so festgehalten, daß die runden Metallflächen gerade von Wasser bedeckt sind. Das Wasser kommt somit nicht in Berührung mit dem Teflonblock oder anderen Teilen der Halterung. Die übrigen Bohrungen im Stopfen dienen als Durchführung der Meßdrähte, als Entlüftung bei Gaseinlaß (O_2, N_2) durch das Einleitungsrohr oder bei Verwendung von AgCl- bzw. Pt-Elektroden an Stelle eines Vergleichsplättchens als Gegenelektrode.
Der spezifische Widerstand des sich in der Meßzelle befindenden bidestillierten Wassers beträgt $\rho = 10^6$ bis $1{,}2 \times 10^6$ Ohm x cm (mit Wechselstrombrücke gemessen); dieser Wert wird auch gefunden, wenn man an zwei mit Ag bedampfte Glasplättchen in der Meßzelle Gleichspannung anlegt und die Kennlinie aufnimmt, $\rho = 0{,}9 \times 10^6$ bis $1{,}8 \times 10^6$ Ohm x cm.

4.2 R_i in Abhängigkeit der Zahl der monomolekularen Schichten und der Kettenlänge der Fettsäuren.

Mit Hilfe des Elektrometers (Keithley 61o B) wird der Innenwiderstand R_i der Systeme AgAn/AgAn bzw. AlAn/AlAn (n = Zahl der Arachidatschichten) bestimmt. $R_i = R_{H_2O} + R_S$ setzt sich zusammen aus dem Widerstand des bidestillierten Wassers und dem der monomolekularen Schichten R_S. Durch das Instrument wird

die an den Plättchen liegende Spannung U bei festgelegtem Strom angezeigt; sie ist R_i proportional. In dieser Weise wird R_i gemessen für den Fall, daß ein Strom von 10^{-6}, 10^{-7} oder 10^{-8} A fließt. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß man R_i nur für Ströme bestimmen kann, die sich jeweils um eine Zehnerpotenz unterscheiden.

In Fig. 28 a ist der auf diese Weise gemessene Strom J gegen die angelegte Spannung U für verschiedene Schichtanordnungen aufgetragen. Die zu den einzelnen Kurven zugehörigen Systeme sind durch Abkürzungen gekennzeichnet; das Plättchen, an dem die positive Spannung anliegt, ist durch das vor dem Schrägstrich stehende Symbol gekennzeichnet. So bedeutet z.B. AgA2/Ag, daß die mit zwei Cd-Arachidatschichten bedeckte Silber-Aufdampfschicht positiv und die mit keiner Schicht versehene Ag-Fläche negativ gepolt sind; die Plättchen tauchen in das bidestillierte Wasser der Meßzelle ein.

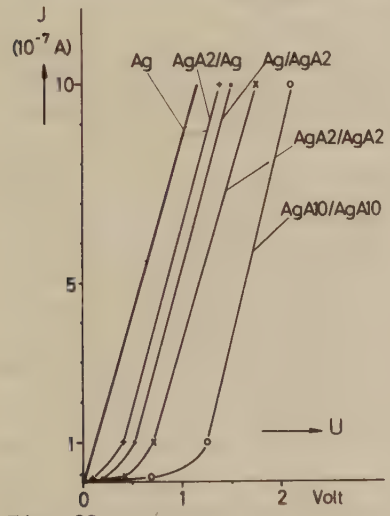


Fig. 28 a

Kennlinien der auf Ag aufgezogenen Cd-Arachidatschichten. Erläuterungen s. Text. Kurve Ag - Kennlinie der reinen Ag-Schichten (s.Fig. 28 b).

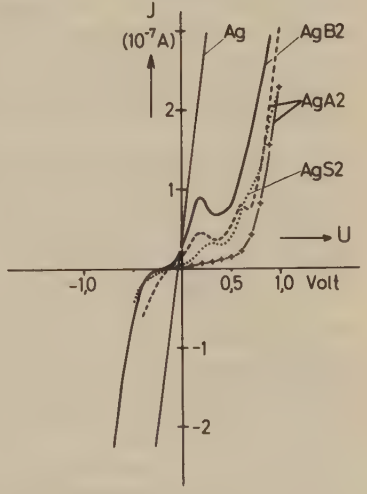


Fig. 28 b

Kennlinien von jeweils zwei auf Ag aufgezogenen Stearat (S)-, Arachidat (A)- und Behenat (B)-Schichten. Gleicher Schichtaufbau beider Elektroden.

Der Innenwiderstand der monomolekularen Schichten wurde auch mittels kontinuierlicher Strom-Spannungsmessungen bestimmt. Die Meßanordnung wurde der von Mann (49) verwendeten nachgebaut; sie ist in Fig. 27c schematisch dargestellt.
An das Elektrometer Keithley 6lo B, das in diesem Fall als Strommesser verwendet wird, ist ein Rohde und Schwarz-Enograph G angeschlossen. Der Schreiber und das Potentiometer sind über eine Achse mit Rutschkupplung miteinander verbunden, sodaß durch die Geschwindigkeit des Enographen die Zu- bzw. Abnahme der abgegriffenen Spannung bestimmt wird. Die Geschwindigkeit des Schreibers beträgt 2o mm/min, die abgegriffene Spannung nimmt dann um o,13 V/min zu. Die Plättchen tauchen in bidestilliertes Wasser in die Meßzelle ein; die anliegende Spannung wird mit einem Grundig-Voltmeter RV 11 gemessen. Wie aus Fig. 27 c ersichtlich, lassen sich Spannungen im Bereich von -4 bis +4 V abgreifen.

Zum Unterschied von den Kennlinien der mit Stearat-, Arachidat- bzw. Behenatschichten bedeckten Al-Schichten stellt man bei den entsprechenden Ag-Schichten im Spannungsbereich o - o,5 V Zwischenmaxima der Stromstärke fest (Fig. 28 b). Diese beobachtet man zunächst, wenn man eine Spannung von beispielsweise 1 Volt anlegt, die Spannung allmählich bis zum Wert O verringert, umpolt und die Spannung allmählich ansteigen läßt. Die Maxima treten nach dem Umpolen auf. Sie werden dagegen nicht gefunden, wenn man mit U = o beginnt und die Spannung allmählich ansteigen läßt (Fig. 28 b, Kurve Ag A2: -+-+).

Die in Fig. 28 b abgebildeten n(negativ)-förmigen Kennlinien lassen sich phänomenologisch mit denen erregbarer Systeme vergleichen, die Müller (5o) bei Lipid- und Proteinschichten beobachtet hat.

Man kann sich vorstellen, daß durch die negativ angelegte Spannung die monomolekularen Fettsäureschichten mit negativen Ladungsträgern dotiert werden. Durch Umpolen der betreffenden Ag-Elektrode zur Anode wird die injizierte überschüssige Ladung aus den Schichten abgesaugt, was den steilen Anstieg der Stromstärke zwischen o - o,2 V hervorruft; danach verarmt die monomolekulare Schicht an negativen Ladungsträgern und man beobachtet einen Abfall des Stromes.

Bei gegebener Spannung ist die Stromstärke kleiner, wenn sich die monomolekulare Schicht auf der negativ geladenen Silberelektrode befindet als im umgekehrten Fall (Fig. 28 a: Ag/AgA2). Das spricht ebenfalls für die Hypothese, daß sich die Schicht vom angrenzenden Metall her mit negativen Ladungsträgern auflädt.

Im Falle der Ag-Aufdampfschichten nimmt bei kleinen Spannungen ($U < o,3$ V) der Strom durch Aufziehen von z.B. 2 Cd-Arachidatschichten auf etwa ein Fünfzigstel ab; mit zunehmender Schichtenzahl (z.B. n = lo) verkleinert er sich nicht wesentlich (Fig. 28 a).

Für $U > 1$ V ist der Strom J allein durch den Widerstand des destillierten Wassers bestimmt ($R_{H_2O} = lo^6$ Ohm). Dieses Verhalten ist nach Beck (12) und Mann (49) zu erwarten: Der Widerstand einer monomolekularen Schicht nimmt mit zunehmender Spannung ab. Bei kleiner Spannung ist er groß im Vergleich zum Widerstand des destillierten Wassers, bei großer Spannung klein. Im Fall von A5AgA2/A5AgA2 ist nach Fig. 28 b, Kurve AgA2, $J = o,75 \times lo^{-8}$ A für U = o,3 V und somit ist der Widerstand der Schichten (für $U \leqslant o,3$ V) gleich $o,3/o,75 \times lo^{-8} = 4 \times lo^7$ Ohm. Die Photo-EMK-Experimente werden ohne angelegte Spannung durchgeführt, sodaß man unter diesen Bedingungen für die Schichten einen Widerstand von etwa $5 \times lo^7$ Ohm annehmen darf.

5. PHOTO-EMK MONOMOLEKULARER FARBSTOFF M-Cd-ARACHIDAT-MISCHSCHICHTEN.

5.1 Meßanordnung und Eichung.

Zur Messung der Photo-EMK wird das mit monomolekularen Farbstoff-Arachidat-Schichten bedeckte Plättchen in der Meßzelle in bidestilliertem Wasser (Eintauchtiefe s. S. 64) belichtet; in Fig. 3o ist die Meßanordnung schematisch wiedergegeben.

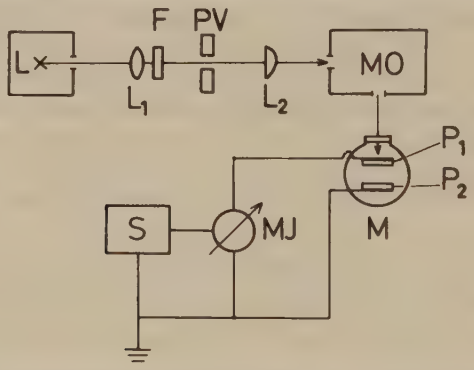


Fig. 3o

Anordnung zur Messung der Photo-EMK: L - 2oo W Jod-Quarz-Lampe, L_1, L_2 - Quarzlinsen, F - Filterhalterung, PV - Photoverschluß, MO - Bausch u. Lomb-Gitter-Monochromator (Dispersion = 6,4 nm/mm), M - Meßzelle, P_1 und P_2 - Plättchen, MJ - Meßinstrument (Keithley 61o B-Elektrometer), S - Rohde u. Schwarz-Enograph G.

Die Heizwendel der Jod-Quarz-Lampe wird mit Hilfe der Linsen L_1 und L_2 auf den Eingangsspalt des Monochromators und von hier wiederum auf den Ausgangsspalt abgebildet. Die Breite des Eingangs- und Ausgangsspalts beträgt 2,7 mm, das entspricht bei einer Dispersion von 6,4 nm/mm einer Halbwertsbreite von 17 nm. Der Abstand Monochromator - Meßzelle (d = 6,6 cm) ist so gewählt, daß das durch das Quarzfenster Q einfallende Licht die mit monomolekularen Farbstoff-Mischschichten bedeckte runde Metallfläche (P_1) vollständig und mit gleichmäßig verteilter Intensität ausleuchtet. Das Vergleichs-

plättchen P_2, entweder mit reinen Arachidatschichten oder aus Symmetriegründen ebenfalls mit dem gleichen Schichtsystem wie P_1 bedeckt, wird dabei nicht belichtet. Ueber die Meßzelle wird ein Verdunkelungskasten, der bis zum Monochromator reicht, gesetzt. Die Plättchen P_1 und P_2 sind an das Elektrometer (Keithley 6lo B), das mit einem Schreiber gekoppelt ist, angeschlossen. Die Oeffnungs- bzw. Schließzeit des Photoverschlusses PV wurde mit Hilfe einer Photozelle 9o AV und eines Oszillographen gemessen. Die Oeffnungszeit beträgt für den Anstieg von lo % auf 9o % des Vollausschlags etwa 1 msec. Reaktionen, die schneller sind als 1 msec, können somit nicht gemessen werden.

Zur Eichung der spektralen Lichtempfindlichkeit werden die Meßzelle mit einer Thermosäule der Fa. Kipp u. Zonen (Diaphragma 8 : 12,2 V = 1 W/m^2) und das Elektrometer Keithley 6lo B mit einem Milli-Microvoltmeter Keithley 149 ausgetauscht.

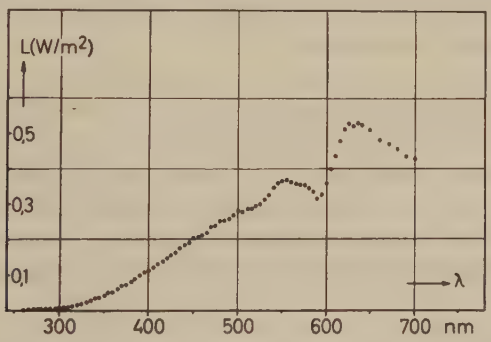


Fig. 31 Leistung (L) der 2oo W Jod-Quarz-Lampe am Austrittsspalt des Monochromators (Spaltbreite = 2,7 mm) in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge.

Fig. 31 gibt die Leistung (W/m^2) der 2oo W Jod-Quarz-Lampe am Austrittsspalt des Monochromators in Abhängigkeit von der Lichtwellenlänge in 5 nm-Abständen zwischen 26o und 7oo nm wieder. Die Konstanz des Lampenstroms von 6,5 A wird während der Messungen durch ein als Strommesser geschaltetes hochempfindliches Voltmeter (1 Skt = o,o5 A) kontrolliert.

5.2 Aktions-, Absorptions- und Reflexionsspektren der Farbstoff M - Cd - Arachidatschichten auf Ag-Schichten bzw. Glasplättchen.

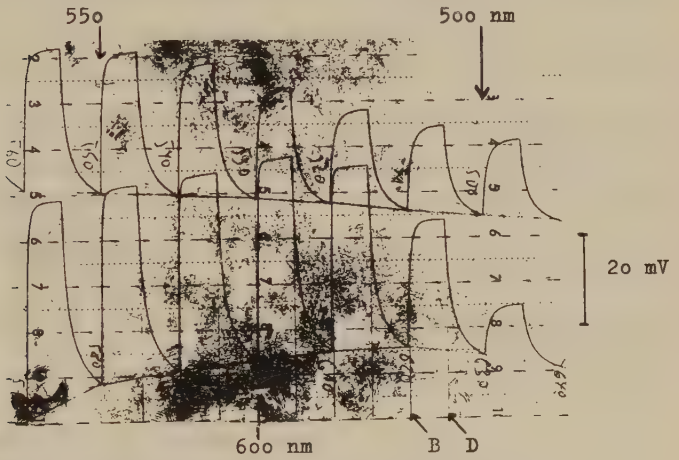
5.2 1 Aktionsspektren.

Mit V werden das Potential für $R_m = 10^{14}$Ohm und mit J der Strom für $R_m = 10^{6}$Ohm des Plättchens P_1 bezeichnet; R_m ist der Meßwiderstand des Elektrometers. V_D bzw. J_D sind das Dunkelpotential bzw. der Dunkelstrom und V_L bzw. J_L das Potential bzw. der Strom nach Einschalten des Lichts. Die Vergleichselektrode, das Plättchen P_2, ist geerdet.

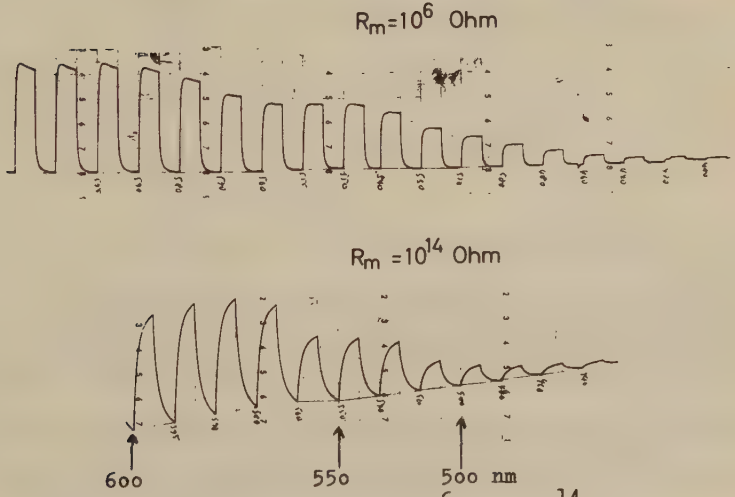
Mit 5 Cd-Arachidatschichten hydrophobierte Glasplättchen werden nach der in Abschn. 2.2 beschriebenen Methode mit Silber bedampft, wobei die Ag-Fläche die in Fig. 27, S. 63 abgebildete runde Form bestzt.
Die Farbstoff M-Mischschichten (1/3) werden nach der in Abschn. 2.4 erläuterten Methode bei pH 5,5 (3 x 10^{-4}molar $CdCl_2$ in entzalztem Wasser, NaOH-Zugabe) und 20° C aufgezogen. Es werden Systeme hergestellt, in denen sich Farbstoff-Doppelschichten (M 2) in verschiedenen Abständen von den Ag-Aufdampfschichten befinden: A5AgM2, A5AgA2M2, A5AgA4M2, A5AgA6M2 und A5AgA1oM2 (zur Erläuterung der Abkürzungen s. S. 12).
Die Plättchen werden drei bis sechs Stunden nach Aufziehen der monomolekularen Schichten in der Meßanordnung Fig. 3o, S. 68, belichtet und die Photo-EMK bei $R_m = 10^{14}$Ohm gemessen; als Gegenelektrode wird ein Plättchen mit dem Schichtaufbau A5AgA4 verwendet. Es wird jeweils 1o sec bei einer bestimmten Wellenlänge belichtet (Belichtungszeit B = 1o sec). Nach einer Dunkelzeit von D = 1o sec erfolgt die Belichtung bei einer um 5 bis 1o nm größeren bzw. kleineren Wellenlänge. Man wiederholt das Vorgehen in der Weise, wie aus Fig. 32 a und b für $R_m = 10^{6}$ bzw. 10^{14}Ohm ersichtlich, bis der ganze

Fig. 32

Belichtungskurven in Abhängigkeit der Wellenlänge, Belichtungszeit B = 1o, Dunkelzeit D = 1o sec.



a) System A5AgM2(1/3), R_m = $1o^{14}$Ohm (V_L - V_D).



b) System A5AgM1A1 (1/3), R_m = $1o^6$ bzw. $1o^{14}$Ohm.

interessierende Spektralbereich durchgefahren ist.
Die Einstell- bzw. Abklingzeit der Photo-EMK ist durch Widerstand und Kapazität der monomolekularen Schichten bedingt. Diese hängen wiederum von der Dicke, dem Wasser- und Ionengehalt der Schichten, der Oberflächenbeschaffenheit der Metallaufdampfschichten und von der Farbstoff-Anordnung (z.B. Aggregate) innerhalb der Schichten ab. Die zweidimensionalen Umformungen der Schichten, wie z.B. Inselbildungen, sind zeitabhängig. Alle diese Parameter machen sich bei den Photo-EMK-Messungen empfindlich bemerkbar.
Für den Schichtaufbau wird als Ersatzschaltbild die in Fig.33 dargestellte Anordnung angenommen.

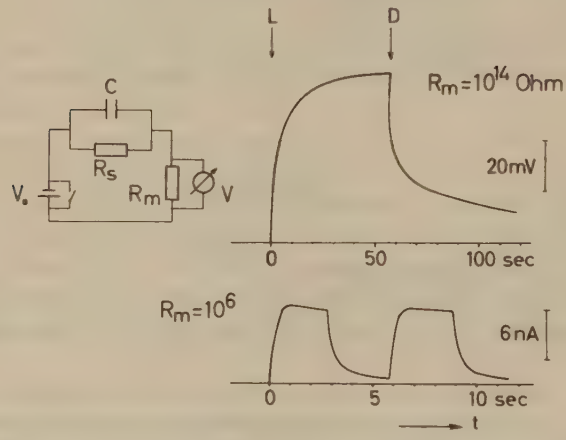


Fig. 33
Ersatzschaltbild für den Schichtaufbau der monomolekularen Schichten (Erläuterungen s. Text).
Verlauf der Belichtungskurven nach Ein (L)- und Ausschalten (D) des Lichts für $R_m = 10^{14}$ bzw. 10^6Ohm. System A5AgM2, λ = 600 nm.

Es sind R_s bzw. C der Widerstand bzw. die Kapazität der Schichten, R_m ist der Widerstand des Elektrometers, an dem

die Spannung V gemessen wird. V_o ist die bei Belichten sich einstellende Spannung; sie setzt sich zusammen aus V und der an C liegenden Spannung V_c. Der Strom J ist durch die durch R_s bzw. C fließenden Ströme J_1 bzw. J_2 gegeben.

Es gilt somit während der Belichtung:

I. $V_o = V + V_c = J \cdot R_m + J_1 \cdot R_s$

$J = J_1 + J_2 \qquad J_2 = dq/dt = C \cdot dV_c/dt \qquad J_1 = J - dq/dt$

Damit wird:

II. $V_o = J(R_m + R_s) - R_s \cdot R_m \cdot C \times dJ/dt$, da $dV_o/dt = o$.

Die Lösung lautet:

III. $V_t = J \cdot R_m = (V_o \cdot R_m/(R_m + R_s)) (1 - e^{-t/\tau_2})$ mit

$\tau_2 = R_m \cdot R_s \cdot C/R_m + R_s$.

Setzt man für $R_m = 10^6$Ohm, für $R_s = 4 \times 10^7$Ohm (S. 67) und für C = o,5 µF ((1o), (12)), so ergibt sich für τ_2 = o,5 sec; dieser Wert wird auch, wie aus Fig. 33 ersichtlich, experimentell gefunden. Im Falle $R_m = 10^{14}$Ohm ergibt sich für τ_2 = 2o sec; experimentell findet man Werte zwischen 1o und 2o sec.

Nach Abschalten des Lichts zur Zeit t_1 gilt anstelle von II o = J $(R_m + R_s)$ - $R_s R_m C$ dJ/dt . Die Lösung lautet:

$V_t = JR_m = V_{t_1} \cdot e^{-(t-t_1)/\tau_2}$.

Nach Einstellen des Gleichgewichtswerts der Photo-EMK (t = ∞) ist $V = V_o R_m/R_m + R_s$. Für $R_m = 10^{14}$Ohm ist $V = V_o$. Für $R_m 10^6$Ohm und $R_s = 10^7$Ohm ist $V = V_o/10$, was auch experimentell gefunden wird.

Man kann aus der ungefähren Uebereinstimmung der berechneten und experimentell gefundenen Zeitkonstanten für Einstell-

bzw. Abklingzeit schließen, daß der zeitliche Verlauf der Spannungskurven durch Widerstand und Kapazität der Schichten bedingt sind.

Berücksichtigt man die Intensitätsverteilung der Jod-Quarz-Lampe (Fig. 31, S. 69), so errechnet man mit dem aus Fig.32a entnommenen Wert an der Stelle λ = 6oo nm für $V_L - V_D$ = 42/o,36 = 117 mV/W/m^2.

Bei anderen Plättchen des gleichen Schichtaufbaus (A5AgM2), deren Spannungszeitkurven denen der Fig. 32 und 33 ähnlich sind, findet man für = 6oo nm $V_L - V_D$ = 133 und 155 mV/W/m^2 (B = lo sec). Der relative Fehler beträgt im allgemeinen für Plättchen des gleichen Schichtaufbaus, aber aus verschiedenen Serien stammend, etwa ± 15 %, was gut mit der an Einfachschichten (Abschn. 5.3) festgestellten Fehlerbreite übereinstimmt. Der Fehler wiederholter Einzelmessungen eines bestimmten Plättchens ist kleiner als 3 %; für 3o hintereinander erfolgte Belichtungen bei λ = 6oo nm wurden Schwankungen um den Mittelwert der Photo-EMK von etwa ± 2 % gefunden.

Die auf diese Weise gemessenen und berechneten Aktionsspektren (Photo-EMK in Abhängigkeit der Wellenlänge) der in verschiedenen Abständen vom Metall befindlichen Farbstoffschichten sind in Fig. 34 abgebildet. Zum Vergleich ist das bei einem Wellenlängenvorschub des Monochromators von 2o nm/min kontinuierlich gemessene Aktionsspektrum des Systems A5AgM2 mit abgebildet. In der vorliegenden Arbeit wird aber nur die diskontinuierliche Methode (s. Fig. 32 a und b, S. 71) verwendet, da sich hierbei das System vor jedem erneuten Belichten mit Licht verschiedener Wellenlängen im Ruhe (Dunkel)-Zustand befindet. Der Fehler im Absorptionsmaximum bei λ = 6oo nm ist größer als bei λ = 5oo nm. Ist der Abstand von

Metall zum Farbstoff um 2 (A5AgA2M2) oder 4 (A5AgA4M2) Cd-Arachidatschichten vergrößert, so nehmen die Aktionsspektren, wie an den Kurven 2 und 3 der Fig. 34 zu erkennen ist, über den gesamten Wellenlängenbereich ab. Die Abnahme der Photo-EMK mit Abstandsvergrößerung liegt signifikant außerhalb der Fehlerbreite. Plättchen, bei denen der Abstand 6 oder lo Cd-Arachidatschichten beträgt, ergeben keine Photo-EMK.

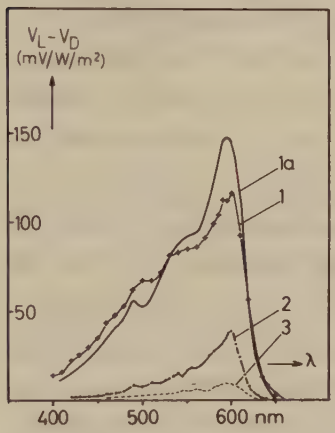


Fig. 34

Aktionsspektren:
Kurve 1 - A5AgM2, 2 - A5AgA2M2, 3 - A5AgA4M2.
Kurve 1 a - kontinuierlich gemessenes Aktionsspektrum von A5AgM2 (s. Text).
B = lo sec, D = lo sec.

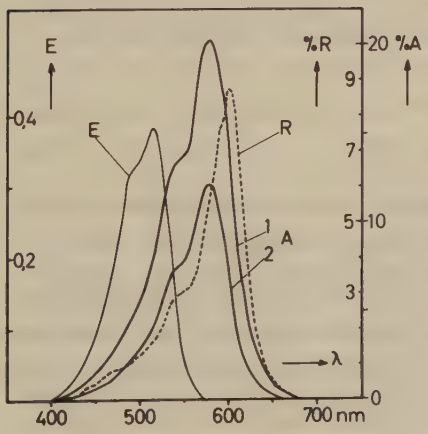


Fig. 35

R - Reflexionsspektrum (% R) von A5AgM2 (1/3),
A - Absorptionsspektrum (% A): 1 - G1A4M2A2 (1/3), 2 - G1A4M1A3 (1/3).
E - Absorptionsspektrum einer 5 x lo^{-5}molaren benzolischen Farbstoff M-Lösung (E=Extinktion).

5.2 2 Reflexionsspektrum.

In guter Uebereinstimmung mit den Aktionsspektren in Fig. 34 findet man das in Fig. 35 abgebildete Reflexionsspektrum zweier Farbstoff M-Mischschichten, die auf eine lichtundurchlässige Ag-Aufdampfschicht aufgezogen wurden (A5AgM2, 1/3). Das Reflexionsspektrum wurde in der in Abschn. 3.3 2 beschriebenen Absorptionsapparatur gemessen. Das Meßlicht trifft unter einem Winkel von 10° auf den Silberspiegel. Durch Absorption des Farbstoffs mißt man, wie Fig. 35 zu entnehmen ist, im Absorptionsmaximum λ = 600 nm einen Reflexionsverlust von R = 8,8 %.

Ist der Abstand des Farbstoffs zum Metall vernachlässigbar klein gegenüber der Wellenlänge des einfallenden Lichts (trifft für AgM2 zu), gilt nach Drexhage (14 a) die Gleichung $A = R/(2 + 2\cos\delta)$, wo A die Absorption der Farbstoffschichten und δ den Phasensprung an einem undurchlässigen Ag-Spiegel angeben; für λ = 600 nm beträgt $\delta = 140^{\circ}$. Der gefundene Reflexionsverlust von R = 8,8 % entspricht also einer Absorption von A = 2 x R = 17,6 %. Somit hat eine monomolekulare Farbstoff M-Cd-Arachidatschicht (M=1/3) vor einem Ag-Spiegel eine Absorption von A = 8,8 %, was einer Extinktion von E = 0,04 entspricht.

5.2 3 Absorptionsspektren.

Mißt man die Absorptionsspektren von hydrophobierten Glasplättchen, die pro Seite mit einer (G1A4M1A3) bzw. zwei (G1A4M2A2) Mischschichten im Molverhältnis M = 1/3 bedeckt sind, findet man gemäß Fig. 35, Kurve 1 und 2 im Absorptionsmaximum λ = 580 nm für die Extinktionen pro Schicht E = 0,028 bzw. 0,025. Die Abweichung von den Werten des Reflexions-

spektrums sind möglicherweise auf stärkere Aggregatbildung des Farbstoffs auf Ag zurückzuführen.

Die Maxima des Aktions- bzw- Reflexionsspektrums liegen bei λ = 6oo nm; das Absorptionsmaximum der Schichten auf Glas liegt bei λ = 58o nm; das einer 5 x 10^{-5}molaren benzolischen Farbstoff M-Lösung ist, wie aus Fig. 35, Kurve E ersichtlich, um 65 nm (λ_{max}= 515 nm) zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben. Hiermit stimmen auch die durch Ablösen der Schichten erhaltenen Absorptionsspektren überein.

Dieser Unterschied der Lösungs- und Schichtspektren wird auf Aggregatbildung des Farbstoffs in den monomolekularen Schichten zurückgeführt. In Analogie zu Farbstoff R wird die langwellige Hauptbande bei λ = 6oo nm den Aggregaten zugeschrieben. Die Schulter bei λ = 54o nm ist Aktions-, Reflexions- und Absorptionsspektren gemeinsam, hingegen liegt das Maximum der Hauptbande je nach Unterlage zwischen 58o und 6oo nm. Ein weiterer Hinweis für Aggregatbildung sind die unter dem Lichtmikroskop festgestellten körnigen Strukturen und die Tatsache, daß beim Ueberlagern einer Schicht des Farbstoffs M mit einer Schicht eines Cyaninfarbstoffs keine gemischten Dimeren auftraten. Letztere Untersuchungen (gemischte Dimere) wurden von Frl. Dreizler, einer Mitarbeiterin in unserem Institut, durchgeführt.

Aus Untersuchungen mit polarisiertem Licht (12) weiß man, daß die Molekülängsachsen des Farbstoffs M parallel zur Unterlage statistisch angeordnet sind. Es bleibt offen, ob die Molekülflächen flach aufliegen oder auf der Längskante, gewinkelt zur Unterlage stehen. Da der Farbstoff keinen zusätzlichen Flächenbedarf besitzt (Abschn. 2.5), ist anzunehmen, daß er zwischen den monomolekularen Schichten liegt. Mit Hilfe der Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK läßt sich die genaue Lage des Farbstoffs feststellen.

5.3 Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK.

5.3 1 Lagebestimmung des Farbstoffs M in den monomolekularen Schichten.

Zur Lagebestimmung des Farbstoffs M wird jeweils nur eine Farbstoff-Mischschicht (z.B. A5AgM1A1, 1/3) in verschiedenen Abständen von Ag-, Au- oder Al-Aufdampfschichten aufgezogen. Der pH der Troglösung, auf der die Filme gespreitet werden, beträgt 4,8 - 5,o ($CdCl_2$ in bidest. Wasser, kein NaOH-Zusatz).

Zu Fig. 36: Es bestehen die beiden Möglichkeiten, daß sich a) der Farbstoff am hydrophilen oder b) am hydrophoben Kettenende der Arachinsäure befindet. Wir unterscheiden gemäß Fig. 36 die Fälle I, II und III. Im Fall I zieht beim ersten Ein- und Austauchen jeweils eine monomolekulare Schicht auf Ag- oder Au-Aufdampfschichten auf. Im Fall II spreitet man erst nach Eintauchen des Plättchens den Film, sodaß beim Austauchen die erste Schicht aufzieht. Im Fall III besteht die Unterlage aus einer Al-Aufdampfschicht; die erste Schicht wird beim Austauchen hydrophil aufgezogen. Wie man aus Fig.36 ersieht, erwartet man bei Plättchen, deren Schichten in verschiedener Reihenfolge aufgezogen wurden, je nach Lage des Farbstoffs, gleiche oder verschiedene Werte der Photo-EMK. Zieht man zuerst eine Mischschicht und dann eine reine Arachidatschicht (A5Au(Ag)M1A1) bzw. umgekehrt zuerst die Arachidatschicht und dann die Mischschicht (A5Au(Ag)A1M1) auf Ag oder Au auf, sollte man nach Fall Ia) gleich große, nach Fall Ib) verschiedene Photo-EMK-Werte finden. Ist die Farbstoffschicht durch zwei Arachidatschichten vom Metall getrennt (A5AgA2M1A1), so sollte die Photo-EMK dieses Systems gleich der des Systems A5AgA1M1 für den Fall Ib) sein.
Zieht man eine Farbstoff-Mischschicht bzw. eine reine Cd-Arachidatschicht erst beim Austauchen des Plättchens auf - symbolisiert durch A5AgM1↑ bzw. A5AgA1↑ M1A1 - sollten die

Werte der Photo-EMK gemäß Fall IIa) verschieden, gemäß Fall IIb) gleich groß sein.
Für Al-Aufdampfschichten erwartet man nach Fall IIIa) verschiedene, nach Fall IIIb) gleich große Werte der Photo-EMK.

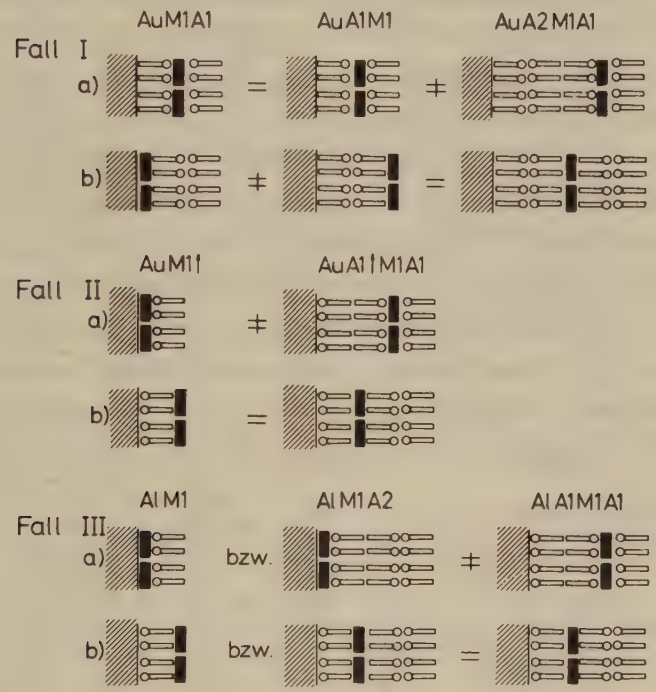


Fig. 36
Schematische Darstellung der Lagemöglichkeiten des Farbstoffs M in den monomolekularen Mischschichten. Der Farbstoff befindet sich nach a) am hydrophilen, nach b) am hydrophoben Kettenende der Arachinsäure (Erläuterungen s. Text).

Die Plättchen werden 1 - 24 Std. nach Aufziehen der Schichten in Meßanordnung Fig. 3o, S. 68 bei λ = 6oo nm 1o sec lang belichtet. In Tabelle VII sind die Meßergebnisse zusammengestellt.

Tabelle VII

V_L-V_D- und J_L-J_D-Werte verschiedener Farbstoff M-Schichtanordnungen, λ = 6oo nm, B = 1o sec. Im Fall der eingeklammerten Werte beträgt B = 6o sec.

System	Nr	V_L-V_D(mV/W/m^2)	J_L-J_D(nA/W/m^2)	V_D(mV)	J_D(nA)
A5AuM1A1	1	42-61	3,9-4,6	1oo	o,5
	2	53-49(15o)	3,5	2oo	o,7
	3	41-53(18o)	3,7-3,4	- 5o	-1,3
	4	61-53(175)	4,2	-15o	-3,5
	5	35 (12o)	1,9	4	o,4
	6	35-3o(11o)	2,8-2,2	-21o	-5,o
	7	46 (12o)	4,7	-2oo	-11,o
A5AuA1M1	8	65-53(197)	3,9-3,3	- 4o	-o,7
	9	28-39(172)	3,6-2,8	5	o,15
	1o	35 (115)	1,9	2	o,3
A5AuA2M1A1	11	13o	7,5	-22o	-5,5
	12	15o (33o)	7,8	-21o	-4,5
A5AuM1↑	13	1o (31)	3,3	- 6o	-2,4
	14	21 (39)	4,9	-2oo	-12,o
	15	25 (46)	4,9	-16o	-7,o
A5AuA1↑M1A1	16	78-58(165)	6,1	-17o	-7,5
A5AgM1A1	1	16o	14,o	25	o,2
	2	185	17,o	- 15	-o,5
A5AgA1M1	3	28o	15		1,5
A5AgA2M1A1	4	94	3,7	+ 3,o	+o,3
	5	97	3,7	- 2,o	-o,4
A5AgM1↑	6	4o	2,1	5,o	o,1
A5AgA1↑M1A1	7	115	11,6	15,o	o,5
A1M1A2	1	3o	4,4	-13,o	-1,4
	2	53(6o)	6,9	2oo	5,o
	3	5o(76)	3,9	9o	1,o
A1M1	4	33	2,8	-16o	-11,5
	5	37	4,o	-27o	-4,1
	6	46	4,8	-3oo	-3,8
A1A1M1A1	7	7,o	o,9	3o	1,o
	8	5,5	o,7	22o	13
	9	6,9	o,5	25o	6,o

Die Eintauchzeit der Plättchen in die Meßzelle während der Messung beträgt 15-3o Min.; im Fall der Au-Schichten bezieht sich in Spalte 3 jeweils der erste Meßwert auf die kürzere, der zweite auf die längere Eintauchzeit. V_D ist das Dunkelpotential und J_D der dazugehörige Dunkelstrom.

Aus der Tabelle VII entnimmt man, daß die Werte der EMK für die Systeme A5AuM1A1 und A5AuA1M1 innerhalb der Fehlerbreite von 1o - 2o % gleich, die des Systems A5AuA2M1A1 hiervon aber verschieden sind; die Werte des Systems A5AuM1↑ und A5AuA1↑M1A1 sind ebenfalls voneinander verschieden. Ganz ähnlich verhalten sich die Schichtanordnungen auf den Ag-Aufdampfschichten. Diese Ergebnisse entsprechen den für Farbstoffanordnung a) zu erwartenden in Fig. 36. Die Farbstoffmoleküle sind also den hydrophilen Kettenenden der Arachinsäure benachbart. Die Photo-EMK-Werte der Schichtanordnungen auf Al-Aufdampfschichten bestätigen diese Annahme. Die Werte des Systems A1M1A2 (bzw. A1M1) sind signifikant verschieden von denen des Systems A1A1M1A1, wie es nach Fall IIIa) in Fig. 36 zu erwarten ist. Sehr deutlich ist in Fig. 37 a der Unterschied an den Aktionsspektren der Systeme A1M1A1 und A1A1M1A1 zu erkennen.

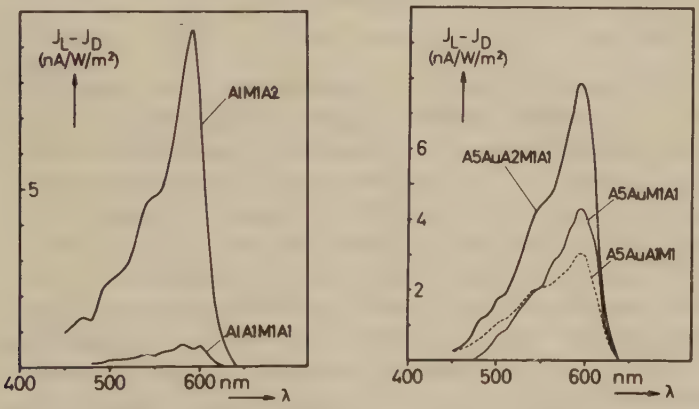


Fig. 37 a) b)

Aktionsspektren (J_L-J_D) verschiedener Farbstoff M-Schichtanordnungen auf Al (Fig. 37 a) und auf Au (Fig. 37 b).

Es ist zu beachten, daß die Maxima der Aktionsspektren von Al-Schichtsystemen stets zwischen 58o und 59o nm liegen. Einige der Spektren stimmen bis auf die Schulter bei 6oo nm gut mit den entsprechenden Schichtspektren auf Glas überein. Im Falle der Ag- und Au-Schichtsysteme findet man das Maximum zwischen 59o und 6oo nm.

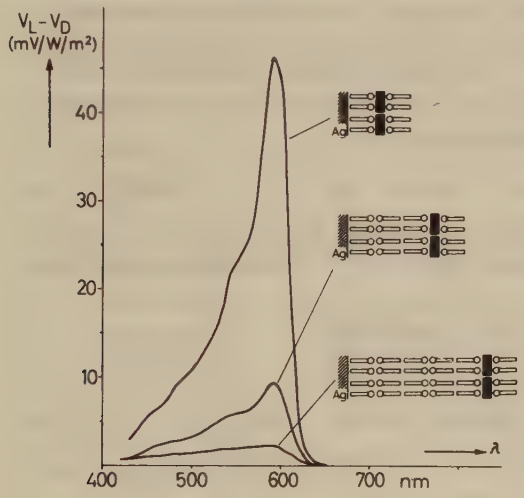
Fig. 37 b gibt die Aktionsspektren der unter Fall Ia) in Fig. 36 schematisch dargestellten drei Schichtanordnungen wieder; ein zweites Aktionsspektrum des Systems A5AuA2MlAl stimmt mit dem abgebildeten völlig überein. Die Aktionsspektren der Systeme A5AuMlAl und A5AuAlMl sind in der Höhe von diesen beiden außerhalb der Fehlerbreite verschieden, was mit den entsprechenden Werten der Tabelle VII übereinstimmt.

5.3 2 Verlauf der Photo-EMK-Abstandsabhängigkeit.

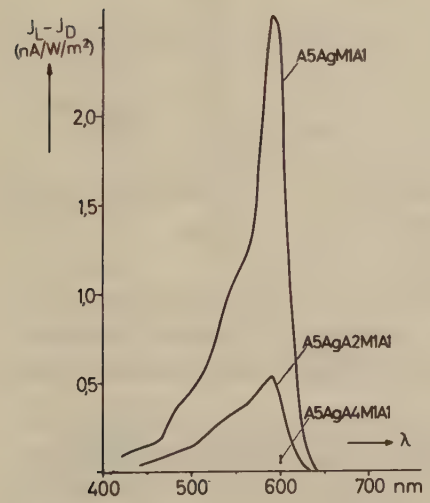
Die Aktionsspektren der auf Ag aufgezogenen Farbstoff M-Einfachschichten sind in Abhängigkeit des Abstands d vom Metall in Fig. 38 a (V_L-V_D) und Fig. 38 b (J_L-J_D) abgebildet.

Die Schichten wurden bei pH 5,3 - 5,6 ($CdCl_2$ in entzalztem Wasser, NaOH-Zugabe) aufgezogen und zwei Tage danach belichtet. Die Aktionsspektren sind gegenüber den Spektren des Systems A5AgM2, Fig. 34, um etwa lo nm zu kürzeren Wellenlängen verschoben, stimmen aber mit diesen im Verlauf gut überein. Man findet, daß die Photo-EMK von Farbstoff M-Doppelschichten (A5AgM2) etwa doppelt so groß ist wie die der Einfachschichten (A5AgMlAl). Das stützt ebenfalls die Annahme, daß sich der Farbstoff M in Nähe der Carboxylgruppen befindet. Ist der Abstand d zwischen Metall und Farbstoff M größer als 5 Cd-Arachidatschichten, lassen sich die Aktionsspektren wegen zu kleiner Meßwerte nur sehr ungenau bestimmen. (s. Fig. 38 a bzw. b).

Fig. 38
Aktionsspektren der Farbstoff M-Schichten auf Ag in Abhängigkeit des Abstands d. In Fig. 38 a sind die Schichtanordnungen schematisch, in Fig. 38 b die entsprechenden durch Abkürzungen dargestellt.



a)
V_L-V_D, $R_m = 10^{14}$ Ohm, B = 10 sec.



b)
J_L-J_D, $R_m = 10^6$ Ohm, B = 10 sec.

Zur Bestimmung der Abstandsabhängigkeit wurden die Plättchen mit Licht der Wellenlänge λ= 6oo nm ebenfalls 2 Tage nach Aufziehen der Schichten belichtet. Die Photo-EMK bleibt während der Eintauchzeit der Plättchen konstant. Schichten, die schon 2 Std. nach dem Aufziehen belichtet wurden, ergaben meist zunehmende Photo-EMK-Werte während des Eintauchens; diese stellten sich nach einer Eintauchzeit von ungefähr 2o - 3o Min. auf einen konstanten Wert ein. In Tabelle VIII sind die Werte für V_L-V_D in Abhängigkeit des Abstands d angegeben.

Tabelle VIII

Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK von Farbstoff M-Einfach-Mischschichten auf Ag; Ergebnisse verschiedener Versuchsreihen.

System	d (Å)	V_L-V_D (mV/W/m^2) B=1o sec(B=9o sec)	Mittelwert, rel. Fehler.
A5AgM1A1	26,5	38(45), 55(64), 39(69) 67(97), 92(16o),8o(161) 53, 51, 54	B=1o sec: 59±6, ± 1o % B=9o sec: 98±17, ± 17 %
A5AgA2M1A1	79,5	9,3(14), 8,9(15), 12,5 2o(28), 13, 5,1 5,5, 5,5(14), 6,o(15)	B=1o sec:8,6±1,7 ±2o % B=9o sec: 17±2,7 ± 16 %
A5AgA4M1A1	132,5	o,7, 1,4, 2,1 2,1, 1,3 o,7(1,7), o,9(3,3), 1,2(3,3)	B=1o sec:1,5±o,3 ± 2o %
A6AgA6M1A1	185,5	o,12, o, o,13, o,17	

Zu Tabelle VIII:
Die jeweils in einer Zeile unter V_L-V_D stehenden Werte entstammen je einer Versuchsserie; der Mittelwert und der relative Fehler wurden über alle Serien gebildet. Die nicht eingeklammerten Werte unter V_L-V_D wurden nach einer Belichtungszeit von B = 1o sec, die eingeklammerten nach B = 9o sec erhalten.

Die Mittelwerte der Tabelle VIII sind in Fig. 39 gegen den Abstand d (in Å) aufgetragen; gleichzeitig ist log (V_L-V_D) gegen d mit den entsprechenden Fehlerbreiten eingezeichnet. Wie man sieht, liegen die Punkte auf einer Geraden, sodaß man auf einen exponentiellen Abfall der Photo-EMK mit zunehmendem Abstand schließen darf. Bei d = 18o Å sinkt die Photo-EMK fast auf den Wert Null. Einen ganz ähnlichen Verlauf zeigt die Photo-EMK mit zunehmendem Abstand für Al-Aufdampfschichten, wie man ebenfalls aus Fig. 38 entnehmen kann; der maximale Anfangswert ist gegenüber der "Ag-Kurve" um 26 Å verschoben.

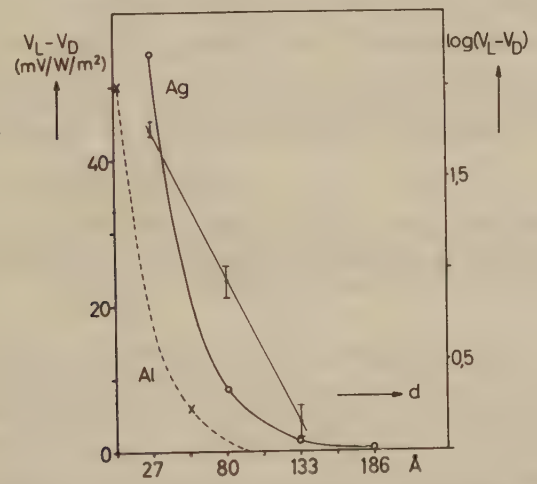


Fig. 39
V_L-V_D in Abhängigkeit des Abstands d (Å) der Farbstoff M-Einfachschichten auf Ag (Kurve Ag) und auf Al (Kurve Al). Messungen zwei Tage nach Aufziehen der Schichten, pH 5,5 B = lo sec.

Die Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK von Farbstoff M-Schichten, die bei pH 4,8 - 5,o ($CdCl_2$ in bidest. Wasser, ohne NaOH-Zugabe) auf Ag- bzw. Au-Aufdampfschichten aufge-

zogen und an demselben Tag belichtet wurden, ist in Fig.4oa und b abgebildet. Die Plättchen wurden bei λ = 6oo nm 1o bzw. 6o sec lang während einer Eintauchzeit von jeweils 15 bis 3o Min. belichtet. Die Fehlerbreite liegt zwischen 1o und 2o %.

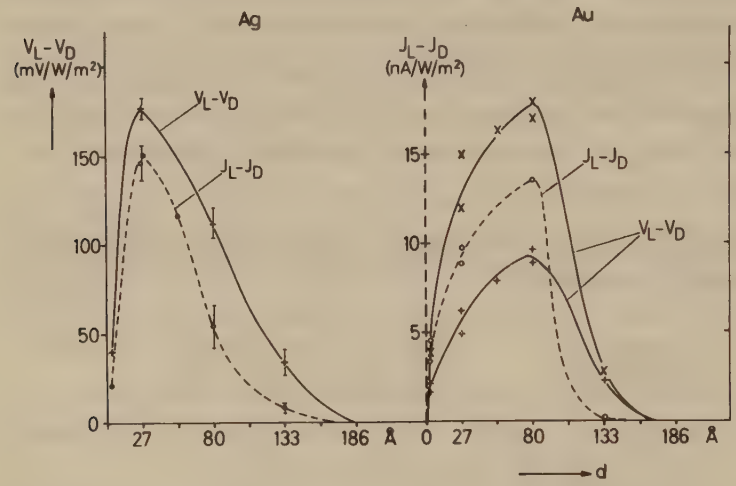


Fig. 4o a) b) -x- B = 6o sec.

Abstandsabhängigkeit von V_L-V_D und J_L-J_D der auf Ag (Fig.4oa) bzw. auf Au (Fig. 4ob) aufgezogenen Farbstoff M-Einfachschichten, Ag (Au) AnMlAl (1/3). Messungen am Tag des Aufziehens, pH 5,o; λ= 6oo nm, B = 1o sec.

Wie aus Fig. 4o a ersichtlich, findet man im Fall der Ag-Schichten bei einem Abstand von etwa d = 3o Å einen maximalen Wert für V_L-V_L von 176 mV/W/m^2 für B = 1o sec (J_L-J_D = 15 nA/W/m^2). Befindet sich zwischen Farbstoff M und Ag-Schicht keine Cd-Arachidatschicht (d = o), beträgt die Photo-EMK nur noch 4o mV/W/m^2 (J_L-J_D = 2 nA/W/m^2). Wie man aus Fig. 4o b ersieht, erreicht im Fall der Au-Schichten die Photo-EMK bei d = 8o Å ein Maximum mit dem Wert V_L-V_D = 1oo mV/W/m^2 (J_L-J_D = 13,5 nA/W/m^2) für B = 1o sec und sinkt

bei d = o auf etwa 2o mV/W/m^2 (J_L-J_D = 3 nA/W/m^2); für B = 6o sec beträgt V_L-V_D = 18o mV/W/m^2 bei d = 8o Å. Im Fall der Al-Schichten stellt man kein entsprechendes Maximum fest; den größten Wert mißt man gemäß Fig. 39 bei d = o Å.

Zur Deutung dieses unterschiedlichen Verhaltens der Metallaufdampfschichten werden verschieden dicke Oxydhäute der einzelnen Metallschichten angenommen, wobei Au mit der dünnsten und Al mit der dicksten Oxydschicht (etwa 5o - 8o Å) bedeckt sein sollte.

Vergrößert man bei konstant gehaltenem Abstand Metall-Farbstoff (d_1 = 27 Å, A5AgM2) den Abstand d_2 zur Wassergrenze durch eine bestimmte Anzahl Arachidatschichten, so nimmt die Photo-EMK bei d_2 = 186 Å (A5AgM2A6) gegenüber der des Systems A5AgM2 um etwa die Hälfte ab. Diese Untersuchungen sind nicht abgeschlossen.

5.4 Intensitätsabhängigkeit der Photo-EMK.

Die Intensitätsabhängigkeit der Photo-EMK wird an einer auf Ag aufgezogenen Farbstoff M-Doppelschicht (A5AgM2, 1/3) bestimmt. Die verwendeten Filter NG4 und NG11 verschiedener Dicke werden in die Filterhalterung der Meßanordnung Fig. 3o eingeschoben. Bei T = 1oo % (ohne Filter) beträgt die Intensität o,36 W/m^2 für λ = 6oo nm und man findet für V_L-V_D = 15o mV/W/m^2 (B = 1o sec). Es wird mit Licht der Wellenlängen λ = 6oo nm, 55o und 5oo nm bestrahlt. In Fig. 41 ist die Intensitätsabhängigkeit von V_L-V_D für B = 6o sec (Kurve 4) und für B = 1o sec (Kurve 5) und von J_L-J_D für B = 1o sec

aufgetragen. Beim Messen von J_L-J_D ist der Gleichgewichtswert in weniger als 2 sec erreicht (Fig. 33, S. 72).

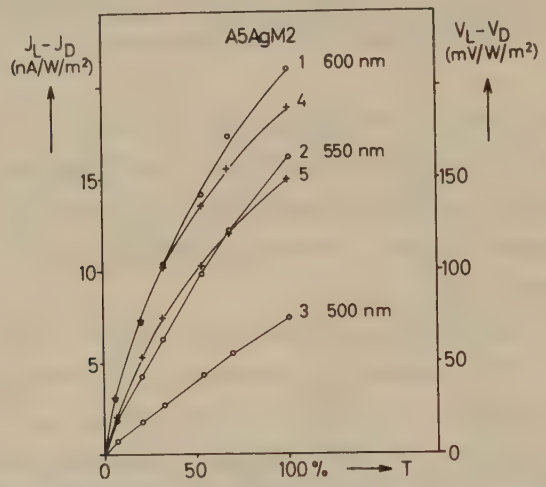


Fig. 41

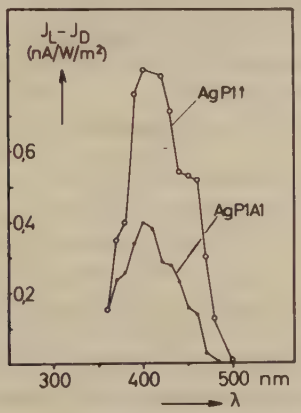
Intensitätsabhängigkeit der Photo-EMK des Systems A5AgM2 (1/3). J_L-J_D: λ = 600 nm (Kurve 1), 550 nm (Kurve 2), 500 nm Kurve 3), B = 10 sec. V_L-V_D: λ = 600 nm: Kurve 4 - B = 60 sec, Kurve 5 - B = 10 sec.

Für die Wellenlänge λ = 600 nm genügen die in Fig. 41 abgebildeten Kurven ab T = 10 % der Gleichung V_L-V_D (J_L-J_D) = A x $\sqrt{T}$, wo T die Transmission der Filter und A eine Konstante (ca. 15) sind. Für T < 10 % steigt die Photo-EMK linear mit der Lichtintensität an. Einen linearen Anstieg von J_L-J_D über den gesamten Intensitätsbereich beobachtet man für λ = 500 nm.

6. UNTERSUCHUNGEN ZUR FRAGE, WELCHE ART VON FARBSTOFFEN IN DEN SCHICHTEN EINE PHOTO-EMK ERGEBEN.

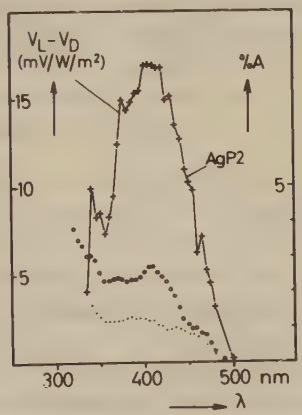
6.1 Photo-EMK der Farbstoffe P, Z und R.

Perylen, Zink-Tetrabenzporphin und Farbstoff R, die in den monomolekularen Cd-Arachidatschichten aggregiert vorliegen, ergeben beim Belichten eine EMK. Aktionsspektren der Mischschichten stimmen, wie aus Fig. 42 - 44 ersichtlich, mit den entsprechenden Schicht-Absorptionsspektren überein.
Die in Fig. 42 b scharf strukturierten Banden des Aktionsspektrums von A5AgP2 (1/3) findet man bei den mit polarisiertem Licht gemessenen Absorptionsspektren (Fig. 1o, S. 35).



a)

Fig. 42
Aktionsspektren (J_L-J_D) der Systeme A5AgP1↑ und A5AgP1A1 (1/3), B = 1o sec.



b)

Aktionsspektrum (V_L-V_D) von A5AgP2 (1/3), B = 1o sec.
Absorptionsspektren (% A, Fall 3): ooo - QA1P2 (1/1,5), ... - G1A5P2 (1/3).

In Fig. 42 a sind Aktionsspektren der Systeme A5AgPl↑ und A5AgPlAl abgebildet. In Tabelle IX sind die Meßergebnisse der unter gleichen Bedingungen hergestellten Mischschichten (pH 5) der Farbstoffe P und M gegenübergestellt.

Tabelle IX

V_L-V_D bzw. J_L-J_D in mV bzw. nA pro W/m^2 der Farbstoff P- und M-Mischschichten (M = 1/3). Die Schichten des Farbstoffs P werden bei λ = 44o (4oo), die des Farbstoffs M bei λ = 6oo nm belichtet, B = 1o sec.

	A5AgPl↑	A5AgPlAl	A5AgA2PlAl
V_L-V_D	16(18,7)	8,7	4
J_L-J_D	o,6(o,8)	o,23(o,4)	o,15

	A5AgMl↑	A5AgMlAl	A5AgA2MlAl
V_L-V_D	4o	16o	94
J_L-J_D	2,1	14	3,7

Die experimentellen Befunde deuten daraufhin, daß sich die Perylenmoleküle, wie in Tab. IX schematisch dargestellt, zum Unterschied von Farbstoff M an den hydrophoben Ketten-enden der Arachinsäure befinden.

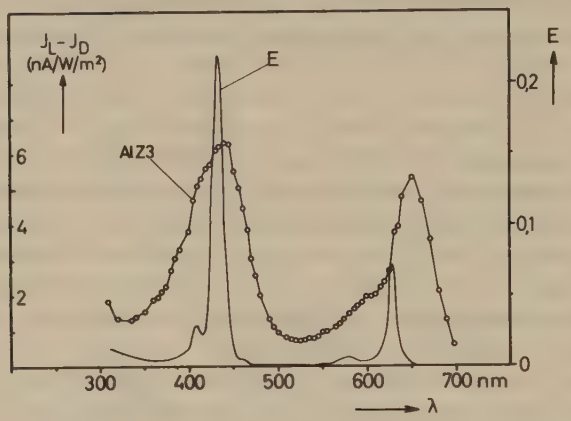
Die Schichtanordnungen A5AgPl↑ bzw. A5AgMlAl, in denen der jeweilige Farbstoff den gleichen Abstand vom Metall hat, ergeben für J_L-J_D = o,8 bzw. 14 nA/W/m^2 (Tab. IX). Um etwa den gleichen Faktor ist die Absorption einer Farbstoff M-Schicht (Fig. 35: λ = 58o nm, A = 6 %) gegenüber einer Perylenschicht (Fig. 42 a: λ = 4oo nm, A = o,3 %) größer.

Zink-Tetrabenzporphin.

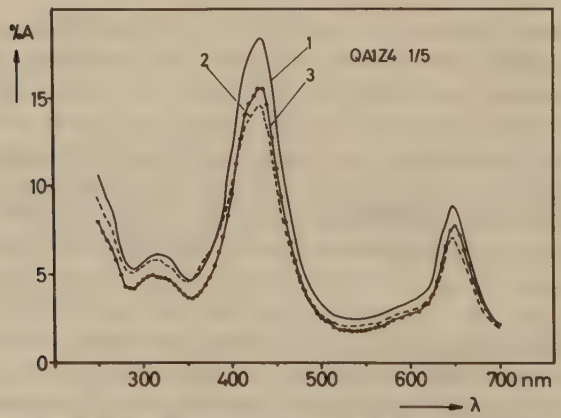
Es ist bemerkenswert, daß nur auf Al aufgezogene Zink-Tetrabenzporphin-Mischschichten eine Photo-EMK ergeben, nicht hingegen auf Ag- oder Au-Aufdampfschichten. Schichtabsorptions- (Fig. 43 b) und Aktionsspektrum (Fig. 43 a) sind gegenüber dem durch Ablösen erhaltenen Lösungsspektrum (Fig. 43 a) verbreitert. Die Lösungsbande bei λ = 63o nm ist in den Schichten um etwa 2o nm längerwellig verschoben und hat an Intensität, verglichen mit der Soretbande bei λ = 43o nm zugenommen; im Fall des Aktionsspektrums besitzen diese Banden nahezu gleiche Höhe. Verbreiterung der Banden (Wechselwirkung der Moleküle) und körnige Strukturen unter dem Mikroskop sind auf Aggregatbildung der Farbstoffmoleküle innerhalb der monomolekularen Schichten zurückzuführen.
Auf Grund des beobachteten Dichroismus (Fig. 43 b) ist nicht zu entscheiden, ob die Ebenen der Porphinringe parallel (flach) oder gewinkelt zur Plättchenebene stehen. Man weiß, daß im kristallinen Zustand Porphinabkömmlinge ähnlich gepackt sind wie aromatische Kohlenwasserstoffe (vgl. Perylen); danach sollten die sich überlappenden Porphinringe gewinkelt zur Unterlage in den Mischschichten stehen.

In den beschriebenen Anordnungen der vorliegenden Arbeit findet Elektronentransport von Metall zu Farbstoff statt. Untersuchungen des Elektronentransports zwischen verschiedenen Farbstoffen stehen für das wässrige System noch aus. An Farbstoffschichten, die sich sandwichartig zwischen zwei Al-Aufdampfschichten befinden, wurde Elektronentransport von Farbstoff Z zu P beobachtet (1o). Die Aktionsspektren von 5 Ba-Stearat-Mischschichten des Farbstoffs Z (Al_1Z5Al_2) bzw. zusätzlicher 4 Perylen-Ba-Stearatschichten ($Al_1Z5P4Al_2$) wurden gemessen (s. in (1o) Fig. 37, S. 59). An der Stelle λ = 4oo nm ist die Photo-EMK des letzteren Systems (V_L-V_D = 4o mV) gegenüber dem ersten (V_L-V_D = 2o mV) um den Faktor 2 verstärkt. Perylen-Ba-Stearatschichten allein (Al_1P3Al_2) ergeben für λ = 4oo nm nur eine Photo-Spannung von V_L-V_D = 2 mV. Die Verstärkung läßt sich darauf zurückführen, daß Perylen gegenüber Zink-Tetrabenzporphin als Elektronenacceptor wirkt.

Fig. 43 Spektren des Zink-Tetrabenzporphins.



a) Aktionsspektrum (J_L-J_D) des Systems AlZ3 (M = 1), B = lo sec. Kurve E - durch Ablösen der Schichten von QAlZ4 (1/5) in 3 ml Pyridin erhaltenes Absorptionsspektrum. (E = Extinktion).



b) Kurve 1, 2 bzw. 3: nach Fall 1, 2 bzw. 3 gemäß Fig. 7, S. 28, gemessene Schicht-Absorptionsspektren des Systems QAlZ4 (1/5).

Die Annahme wird durch folgendes Experiment gestützt: die Farbstoff-Mischschichten, die von Al jeweils durch 3 Ba-Stearatschichten getrennt sind, werden in umgekehrter Reihenfolge angeordnet ($Al_1S3Z2P2S3Al_2$ bzw. $Al_1S3P2Z2S3Al_2$); man stellt eine entsprechende Umkehr des Vorzeichens der Photo-EMK fest (s. in (1o) Fig. 38, S. 61). Der Elektronenübergang in der angegebenen Richtung konnte durch Messungen in einem Schwingkondensator bestätigt werden (12) und (51).
Reine Ba-Stearatschichten (AlS9Al) sind ab λ = 4oo nm zu kürzeren Wellenlängen hin lichtempfindlich; das Aktionsspektrum besitzt zum Unterschied der Farbstoffschichten keine charakteristische Strukturierung.

Farbstoff R.

Das in Fig. 44 abgebildete Aktionsspektrum des Systems A5AuR2 (1/4) stimmt mit dem entsprechenden Schicht-Absorptionsspektrum von G1A5R2 (1/5) gut überein.

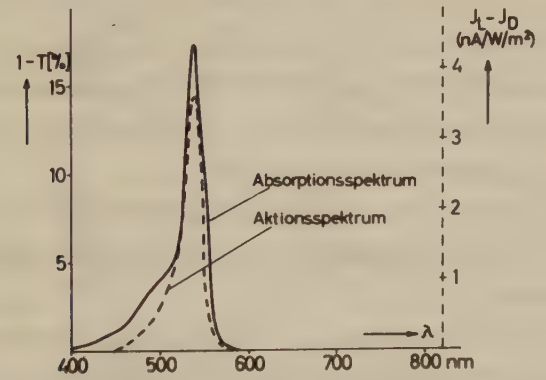


Fig. 44
—— Absorptionsspektrum (1-T = % A) von G1A5R2 (1/5, pH 5,3).
- - - Aktionsspektrum (J_L-J_D) von A5AuR2 (1/4), B = 1o sec).

Wie in Abschn. 3.6 ausgeführt, ist die Hauptbande bei λ = 54o nm fadenähnlichen Aggregaten zuzuordnen. Bemerkenswert ist, daß

man bei Mischschichten des Farbstoffs I (Tabelle X), der sich von R durch eine Di-Hydrochinolin-Gruppierung unterscheidet, keine Photo-EMK beobachtet. Das Schicht-Absorptionsspektrum des Farbstoffs I unterscheidet sich kaum vom Lösungsspektrum (47); dieser Farbstoff bildet keine Aggregate.

6.2 Farbstoffe, die keine Photo-EMK ergeben.

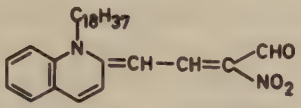
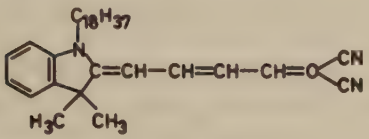
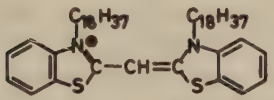
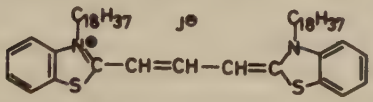
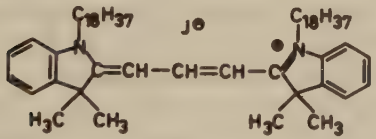
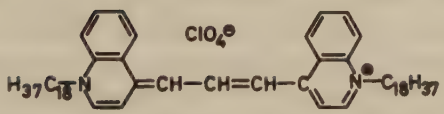
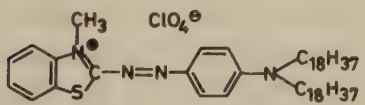
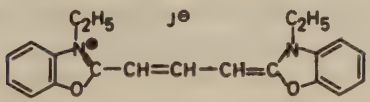
Die Farbstoffe I - VII in Tab. X (II - VII wurden von Dr. Sondermann (15) synthetisiert) wurden in jeweils 2 Cd-Arachidat-Mischschichten (1/5) auf Ag- bzw. Au-Aufdampfschichten bei pH 5 aufgezogen und in der Meßanordnung Fig. 3o belichtet. Im Fall des Farbstoffs VIII tauchte man ein hydrophobiertes Goldplättchen (A5AuA2) in eine 10^{-5}molare wässrige Lösung des Farbstoffs ein; der Farbstoff wird dabei als monomolekulare Schicht adsorbiert. Es wurde bei keinem dieser Farbstoffe eine Photo-EMK festgestellt. Wie bereits für Farbstoff I oben erwähnt, unterscheiden sich auch bei den übrigen Farbstoffen der Tab. X die Lösungs- und entsprechenden Schicht-Absorptionsspektren nicht wesentlich voneinander. Es liegen also keine Aggregate vor.

Wie gezeigt werden konnte, ergeben die Farbstoffe P, Z, M und R, die in den Cd-Arachidatschichten Aggregate bilden, eine Photo-EMK.

Auf Grund dieser Ergebnisse darf man annehmen, daß für das System Metall-Farbstoff, wo Elektronentransport zwischen Metall und Farbstoff stattfindet, zur Entstehung einer Photo-EMK die Farbstoffmoleküle als Aggregate vorliegen müssen.

Tabelle X

Farbstoffe, deren Mischschichten keine Photo-EMK ergeben.

Nr	Farbstoffe	λ_{max}(nm) Schicht	Lösung	in
I		517	517	$CHCl_3$
II		54o	525	CH_3OH
III		41o	423	CH_3OH
IV		57o	558	CH_3OH
V		56o	548	CH_3OH
VI		71o	7o8	CH_3OH
VII		62o	612	CH_2Cl_2
VIII		49o	48o	CH_3OH

6.3 Literaturübersicht über bisher untersuchte Systeme, an denen Photo-Spannung beobachtet wurde.

Beim Eintauchen einer Ag-, Cu- oder Au-Elektrode in die entsprechende Salzlösung stellte Becquerel (52) 1839 beim Belichten der Metallelektrode eine EMK fest. Adams und Day entdeckten 1876 an formiertem Selen eine Photospannung zwischen Platinelektroden; 1926 wurde sie von Grondahl an Kupferoxydul festgestellt und zur Konstruktion eines Photoelements verwendet.
Auf dem Boden dieser grundlegenden Entdeckungen entwickelte sich ein kaum übersehbares Arbeitsgebiet mit den verschiedensten Anwendungen. Die Zusammenfassungen (53 - 61), die den lichtelektrischen Effekt behandeln, lassen erkennen, daß in der Hauptsache die Photoleitfähigkeit, d.h. Systeme mit angelegtem elektrischen Feld bearbeitet worden sind, jedoch in geringerem Maße der Photo-EMK (photo-voltaic)-Effekt.

1. Photo-EMK: "flüssiges" System.
Becquerel-Effekt 1. Art: Die wirksamen Farbstoffe befinden sich als Schicht auf einer Elektrode. Terenin und Mitarbeiter (62) stellten Photopotentiale von etwa 100 mV beim Belichten von Chlorophyll- oder Phthalocyaninschichten auf einer Platinelektrode in wässriger Elektrolytlösung fest. Putseiko (63) untersuchte die Spektralverteilung des Photopotentials bei Phthalocyanin- und Chlorophyllschichten im Kontakt mit Elektrolyten; Phthalocyanin wurde durch Vakuumsublimation auf eine bei 500° C gehärtete Platinelektrode aufgebracht. Hillson (64) trug in Kollodium gelöste Triphenylfarbstoffe als Film auf eine Pt-Elektrode auf; die Elektrode wurde beim Belichten in alkalischer Lösung negativ, in saurer positiv.

Becquerel-Effekt 2. Art: Die wirksamen Farbstoffe befinden sich in Lösung. Die Arbeit von White (65) behandelt das photovoltaische Verhalten von Rhodamin, Fluoreszein oder Eosin in absolutem Alkohol. Surash und Hercules (66) belichten eine äthanolische, sauerstoff-freie Fluoreszeinlösung; die Pt-Elektrode lädt sich gegen eine AgCl-Bezugselektrode auf - 10 mV auf.

2. Photo-EMK: "festes" System.
Die Farbstoffe werden aufsublimiert oder durch Verdunsten einer Farbstofflösung auf die entsprechende leitende Unterlage gebracht. Akamatu (67) benutzt im Fall des "Sandwichtyps" als Elektrodenmaterial Ag-, Au-, Pt- oder SnO_2-Schichtem, zwischen denen sich 1 - 2 µ dicke Perylen-, Coronen- oder Violanthren-Schichten befinden. Perylen ist z.B. gegenüber SnO_2 ein Elektronen-Acceptor.
Calvin und Mitarbeiter (68) belichten Phthalocyanin-, Perylen-, Coronen- und darüber befindliche o-Chloranil bzw. Tetracyanoäthylen-Schichten. Man findet EMK-Werte bis zu o,2 V; die o-Chloranilschichten laden sich negativ auf, o-Chloranil ist somit ein Elektronen-Acceptor.
Eine Photo-EMK bei organischen Farbstoffen wurde ebenfalls von Vartanyan (69), Putseiko (7o), Terenin (71), Nelson (72), Noddack und Meier (73) und Inokuchi (74) beobachtet.
Rosenberg und Mitarbeiter (75) haben Photo-EMK und Photoleitfähigkeit einer 2 mm dicken, aus all-trans-β-Carotin und durchlässigen Leitfähigkeitsglasplatten bestehenden Sandwichzelle gemessen. Carotin liegt im geschmolzenen, amorphen Zustand vor.

7. DISKUSSION.

1. Wirkungsgrad der Photo-EMK.

Belichtet man ein Plättchen des Aufbaus A5AgM1A1(1/3) mit Licht der Wellenlänge λ = 6oo nm, so erhält man für $V_L - V_D = V_o$ = 58 mV/o,63 cm^2 (92 mV/cm^2) und bei R_m = $1o^6$Ohm für $J_L - J_D$ = 5,5 nA/o,63 cm^2 (8,7 x $1o^{-9}$A/cm^2). Bei demselben Außenwiderstand von R_m = $1o^6$Ohm ist V_m = 8,7 x $1o^{-3}$V, sodaß man für die elektrische Leistung L_{el} = 8,7 x $1o^{-9}$ x 8,7 x $1o^{-3}$ = 7,6 x $1o^{-11}$ W/cm^2 berechnet. Die eingestrahlte Leistung an

der Stelle λ = 600 nm beträgt L_Q = 0,36 W/m^2 = 3,6 x 10^{-5} W/cm^2. So errechnet sich für den elektrischen Wirkungsgrad $\eta_{el} = L_{el}/L_Q = 7,6 \times 10^{-11}/3,6 \times 10^{-5} = 2,6 \times 10^{-6}$.
Den optimalen Wirkungsgrad +) findet man, wenn $R_m = R_s$ und damit $V_m = V_o/2$ wird, wobei V_o = 92 mV pro cm^2 die bei R_m = 10^{14}Ohm gemessene Photo-EMK ist. Der Wert $V_m = V_o/2$ = 46 mV pro cm^2 wird erreicht mit $R_m = 10^7$Ohm. Damit wird der maximale Wirkungsgrad $\eta_{el, max} = 0,046 \times 4,6 \times 10^{-9}/3,6 \times 10^{-5} = 6 \times 10^{-6}$.

+) Es gilt nach Fig. 33, S. 72 für den Strom $J = V_o - V_m/R_s = V_m/R_m$ und damit für $V_m = V_o \cdot \frac{1/R_s}{1/R_s+1/R_m}$ (Gl. 1).
Für die elektrische Leistung erhält man $L_{el} = V_m^2/R_m = \frac{V_o^2}{R_s} \cdot \frac{R_m/R_s}{(1+R_m/R_s)^2}$. L_{el} wird zum Maximum für $R_m = R_s$. Es ist dann nach Gl. 1: $V_m = V_o/2$.

2. Quantenausbeute.

Eine monomolekulare Farbstoff M-Mischschicht (A5AgM1Al, 1/3) absorbiert bei λ = 600 nm ($E_{600} = 3,3 \times 10^{-12}$erg) A = 6% (Fig. 35, S. 75). Die Zahl der Quanten, die auf die Schicht auftrifft, ist

$$n_Q = 3,6 \times 10^2/3,3 \times 10^{-12} = 1,1 \times 10^{14} sec^{-1} cm^{-2}.$$

Die Zahl der von der monomolekularen Schicht absorbierten Quanten beträgt $n'_Q = 1,1 \times 10^{14} \times 0,06 = 6,6 \times 10^{12} sec^{-1} cm^{-2}$.
Die durch die absorbierten Quanten erzeugte Ladungsträgeranzahl einer monomolekularen Schicht ist

$$n_{El} = 8,7 \times 10^{-9} \times 6 \times 10^{23}/10^5 = 5 \times 10^{10} sec^{-1} cm^{-2}.$$

Somit errechnet man für die Quantenausbeute:

$$\eta_Q = n_{El}/n'_Q = 5 \times 10^{10}/6{,}6 \times 10^{12} = 7{,}5 \times 10^{-3}.$$

Anmerkung: Der durch Belichten erzeugte Generatorstrom G beträgt: $G = J \cdot (R_s+R_m)/R_s = 8{,}7 \times 10^{-9}\ (10^7+10^6)/10^7$ mit $R_s = 10^7$ Ohm. Damit wird bei genauerer Betrachtung

$$\eta_Q = 9{,}6 \times 10^{-9} \times 7{,}5 \times 10^{-3}/8{,}7 \times 10^{-9} = 8{,}3 \times 10^{-3}.$$

Eine monomolekulare Perylen-Mischschicht (1/3) absorbiert bei λ = 400 nm (E_{400} = 5 x 10^{-12} erg) A = 0,3 % (Fig. 42 b, S. 89). Die Zahl der absorbierten Quanten ist:

$$n'_Q = 1{,}16 \times 10^{-5} \times 10^7 \times 0{,}003/5 \times 10^{-12} = 7 \times 10^{10}\ sec^{-1} cm^{-2}.$$

Bei Belichten des Systems A5AgPl (1/3) mit Licht der Wellenlänge λ = 400 nm ($L_Q = 1{,}16 \times 10^{-5}\ W/m^2$) beobachtet man einen Strom von $J_L - J_D$ = 0,16 nA/cm^2 (Tab. IX, S. 90). Die Zahl der erzeugten Ladungsträger ist:

$$n_{El} = 6 \times 10^{23} \times 0{,}16 \times 10^{-9}/10^5 = 10^9\ sec^{-1} cm^{-2}.$$

Für die Quantenausbeute errechnet man somit:

$$\eta_Q = 10^9/7 \times 10^{10} = 1{,}4 \times 10^{-2}.$$

3. Entstehung der Photo-EMK.

Die in den monomolekularen Cd-Arachidatschichten aggregiert vorliegenden Farbstoffe werden durch absorbierte Lichtquanten angeregt. Ein auf diese Weise angeregtes Elektron wird, wie in Fig. 45 schematisch dargestellt, von einem Acceptormolekül (z.B. Wasser, O_2) aufgenommen und hinterläßt ein Defektelektron im Valenzband des Farbstoffaggregats.

Bei nicht zu großem Abstand (d < 180 Å) werden Elektronen vom Metall in die Farbstoffschicht bis zur Einstellung eines stationären Zustands nachgeliefert.

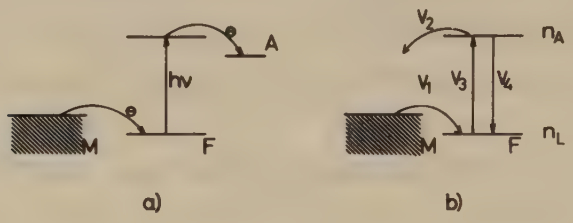


Fig. 45

a) Schematische Darstellung des Elektronenübergangs vom Metall (M) zur Farbstoffschicht (F) und den Acceptormolekülen (A) während der Belichtung.

b) Schematische Darstellung zur Beschreibung des stationären Zustands beim Belichten. n_L = Anzahl der Defektelektronen, n_A = Zahl der von den Acceptormolekülen eingefangenen Elektronen.

Der stationäre Zustand läßt sich, wie folgt, beschreiben:

gemäß Fig. 45 b gilt

$$\nu_3 = \nu_2 + \nu_4 \quad \text{und} \quad \nu_3 = \nu_1 + \nu_4 \qquad \text{Gl. 1)}$$

Darin ist:

$$\nu_1 = n_L \cdot k_1 \qquad \nu_2 = n_A \cdot k_2$$
$$\nu_3 = k_3 \cdot L(n-n_A-n_L) \qquad \nu_4 = k_4 \cdot n_A \qquad \text{Gl. 2)}$$

ν_1, ν_2, ν_3 und ν_4 geben die Geschwindigkeiten an, mit denen die Elektronen vom Metall zum Farbstoff bzw. zurück (ν_1 bzw. ν_2) und vom Farbstoff zu den Acceptormolekülen bzw. in umgekehrter Richtung transportiert werden (ν_3 bzw. ν_4).
n gibt die Zahl der vorhandenen Farbstoffmoleküle, n_A die Zahl der Elektronen, die von Acceptormolekülen eingefangen

sind und n_L die Zahl der Defektelektronen pro cm^2 bedeckter Fläche an. L ist die eingestrahlte Lichtintensität pro cm^2. Aus den Gleichungen 1) und 2) folgt:

$$n_L = n_A \cdot k_2/k_1 \qquad \text{Gl. 3)}$$

$$n_A = k_3 \cdot L\,(n-n_A-n_L)/(k_2 + k_4) \qquad \text{Gl. 4)}$$

Der während des Belichtens auf der Farbstoffseite entstehende Elektronenüberschuß n_e ist gegeben durch:

$$n_e = n_A - n_L \qquad \text{Gl. 5)}$$

Die Ladung pro cm^2 $q = n_e \cdot e_o$ und die Kapazität $1/C = \frac{4\pi d}{DF}$ ($F = 1\ cm^2$) sind mit der Photospannung V verknüpft. Es gilt:

$$V = q/C = 4\pi d \cdot e_o\,(n_A-n_L)/D \qquad \text{Gl. 6)}$$

Setzt man in diese Gleichung die aus Gleichung 3) bzw. 4) für n_L bzw. n_A erhaltenen Werte ein, erhält man, wenn $n \gg n_L + n_A$ angenommen wird, für

$$V = \frac{4\pi d}{D} \cdot e_o\,(1-\frac{k_2}{k_1}) \cdot \frac{L \cdot k_3 \cdot n}{k_2+k_4} \qquad \text{Gl. 7a)}$$

Nimmt man an, daß $v_4 \gg v_2$ ist, geht Gl. 7a) in folgende Gleichung über:

$$V = \frac{4\pi d}{D} \cdot e_o\ \frac{L \cdot k_3 \cdot n}{k_4}\ (1-\frac{k_2}{k_1}) \qquad \text{Gl. 7b)}$$

Die Zeit τ_1, die das Elektron braucht, um vom Metall zum Farbstoff zu kommen, setzt sich zusammen aus:
1. der Zeit $1/k_{1o}$, die es für den Uebergang vom Metall ins

angrenzende Medium benötigt und

2. der Zeit τ, in der es durch die Schichten diffundiert; nach Einstein - Smoluchowski gilt: $x^2 = 2D_f\tau$; für $x = d$ erhält man für $\tau = \frac{d^2}{2D_f}$. Man erhält somit für

$$k_1 = \frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{1/k_{1o}+(d^2/2D_f)} \quad \text{und für } k_2 = \frac{1}{1/k_{2o}+(d^2/2D_f)} \qquad \text{Gl.8),}$$

wenn für die Hin- und Rückreaktion der Elektronen dieselben Diffusionskonstanten D_f angenommen werden.
Setzt man die so erhaltenen Werte für k_1 und k_2 in Gl. 7b) ein, so ergibt sich für:

$$V = \frac{k_3 \cdot n \cdot L \cdot 4\pi e_o \cdot d}{k_4 \cdot D} \cdot \left(\frac{1/k_{2o}-1/k_{1o}}{1/k_{2o}+d^2/2D_f}\right) \qquad \text{Gl.9)}$$

Die Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK wird somit durch folgende Gleichung beschrieben:

$$\frac{V}{V_{max}} = \frac{2(d/d_{max})}{1+(d/d_{max})^2} \qquad \text{Gl.1o)}$$

darin sind: $d_{max} = \sqrt{2D_f/k_{2o}}$ und

$$V_{max} = \frac{k_3 \cdot n \cdot L \cdot 2\pi e_o}{k_4 \cdot D} \cdot (1-k_{2o}/k_{1o})\sqrt{2D_f/k_{2o}}$$

Aus Gl. 9) geht hervor, daß die Photo-Spannung V der Lichtintensität L und der Farbstoffmenge n proportional ist, was durch die Experimente bestätigt wird (s. Fig. 41, S.88 und S. 82). Anhand der Gl. 1o) lassen sich die experimentellen Ergebnisse aus Fig. 39 und 4oa prüfen. Man findet, daß die gemessene Photo-EMK (in Fig. 46 eingezeichnete Meßpunkte)

mit zunehmendem Abstand d steiler abfällt als durch Gl.1o) (Kurve 1, Fig. 46) beschrieben wird. Die Experimente werden in besserer Uebereinstimmung durch folgende Gleichung wiedergegeben (Kurve 2, Fig. 46):

$$V = B \cdot d \cdot e^{-A \cdot d} \qquad \text{Gl. 11)}$$

darin sind A = 5 x $1o^6 cm^{-1}$ und B = 6 x $1o^5$ Volt/cm.

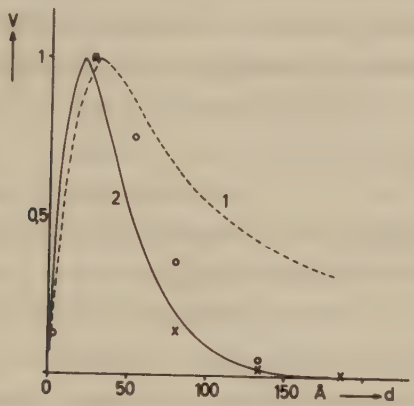


Fig. 46

Photospannung V in Abhängigkeit des Abstands d.
Kurve 1: berechnet nach Gl. 1o), Kurve 2: berechnet nach Gl. 11). Meßpunkte: o - J_L-J_D-Werte aus Fig. 4oa, S. 86, x - V_L-V_D-Werte aus Fig. 39, S. 85.

Diese Befunde weisen daraufhin, daß für den Elektronentransport vom Metall zum Farbstoff Diffusionsprozesse nicht überwiegend geschwindigkeitsbestimmend sind.

ZUSAMMENFASSUNG

Wasserlösliche Farbstoffe (Perylen, Zink-Tetrabenzporphin, Merocyanine) lassen sich als monomolekulare Cd-Arachidat-Mischschichten auf Trägermaterial übertragen. Wie aus lichtmikroskopischen Untersuchungen, den Absorptions- und Fluoreszenzspektren der Mischschichten hervorgeht, liegen im Falle hoher Konzentrationen die Farbstoffe aggregiert vor. Mit abnehmender Schichtkonzentration gehen die Farbstoffaggregate, wie z. B. für Perylen gezeigt wurde, in Dimere und Monomere über.

Farbstoff R (Merocyanin), der am hydrophilen Chromophor einen Stearylrest trägt und in die Schichten eingebaut wird (f_o = 45 Å^2), bildet den "Scheibe-Polymeren" zu vergleichende Aggregate. Die sehr scharf ausgeprägten Absorptions- und Fluoreszenzmaxima der Schichtspektren liegen fast übereinstimmend bei λ = 54o - 545 nm (Resonanzfluoreszenz).

Durch Erwärmen der Schichten gehen die Aggregate in die Monomeren über, was man auch bei den in äthanolisch-wässriger Lösung vorliegenden Aggregaten beobachtet. Die Gesetzmäßigkeiten des strahlungslosen Energieübergangs zwischen Farbstoff-Monomeren und Aggregaten lassen sich mit Hilfe der Farbstoff R-Mischschichten nachprüfen (48).

Belichtet man auf Metallaufdampfschichten aufgezogene monomolekulare Mischschichten, in denen Farbstoffaggregate vorliegen, entsteht eine Photo-EMK, die bei nichtaggregatbildenden Farbstoffen ausbleibt. Zur Messung dieser Photo-EMK tauchen die mit monomolekularen Schichten bedeckten Plättchen in bidestilliertes Wasser.

Die Photo-EMK wird quantitativ in Abhängigkeit der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts bestimmt. Die so erhaltenen Aktionsspektren stimmen gut überein mit den entsprechenden Schicht- Absorptions- bzw. Reflexionsspektren.

Mit Hilfe der Cd-Arachidatschichten als Abstandshalter (Dicke einer Schicht = 27 Å) läßt sich der Abstand zwischen Metall und Farbstoffschicht variieren. Es wird gefunden, daß die Photospannung mit zunehmendem Abstand nach Erreichen eines maximalen Wertes sehr steil abnimmt; für $d > 18o$ Å wird keine Photo-EMK mehr gemessen. Diese Befunde deuten auf einen nichtdiffusionsbestimmten Elektronentransport von der Metall- zur Farbstoffschicht.

Aus der Abstandsabhängigkeit der Photo-EMK kann man durch Aufbau definierter Schichtanordnungen die Lage des Farbstoffs innerhalb der Schichten bestimmen. Hiernach befinden sich z.B. der Farbstoff M (Merocyanin) in Nähe des hydrophilen und Perylen in Nähe des hydrophoben Kettenendes der Arachinsäuremoleküle; diese Farbstoffe besitzen keinen zusätzlichen Flächenbedarf, sie sind zwischen die monomolekularen Cd-Arachidatschichten eingebaut.

Zur Entstehung der Photo-EMK wird angenommen, daß die durch Lichtenergie angeregten Farbstoffaggregate Elektronen an Acceptoren wie z.B. O_2 oder Wasser abgeben. Die Metallschicht (Elektronen-Donator) liefert bis zur Einstellung eines stationären Zustands Elektronen nach.

Ausgehend von dieser einfachen Schichtanordnung lassen sich hintereinandergeschaltete, verschiedenartige Farbstoff- bzw. Chinon-Schichten zu einer Elektronentransportkette aufbauen. Hierbei können Systeme wie die der Photosynthese oder Atmungskette als Vorlage dienen.

LITERATURVERZEICHNIS

1) J. L. Oncley, Biophysical Science, A Study Program J. Wiley u Sons, Inc., New York 1959

H. Fernandez-Moran, S. 319, A. L. Hodge, S. 337, M. Calvin, S. 147, M. Kasha, S. 162; E. G. Mc Rae, M. Kasha, J. chem. Phys. 28,721 (1958)

2) A. L. Lehninger, The Mitochondrion (1964); Bioenergetics (1965), W. A. Benjamin, Inc., New York

2a) J. T. Dingler, J. A. Lucy, Biological Rev. 4o,422(1965)

3) J. J. Wolken, J. Capenos, A. Turano, J. Biophys. Biochem. Cytol. 3,441 (1957)

4) W. Kreutz, Zt. f. Naturf. 23b, 52o - 527 (1968)

W. Menke, Zt. f. Naturf. 2ob, 8o2 (1965)

5) H. T. Witt und Mitarbeiter, Zt. f. Naturf. 23b, 22o-244 (1968)

6) Th. Förster,
Naturw. 33, 166 (1946); Ann. Phys. (Leipzig)(6)2,55(1948); Z. Elektrochem. 64,157 (196o); Fluoreszenz org. Verbindungen, Vandenhoek u Ruprecht, Göttingen 1951

7) C. E. Kenneth Mees, Theory of Photographic Process, 3. Edition by T. H. James, The Macmillan Company New York 1966

8) H. Kuhn und Mitarbeiter,
Ber. d. Bunsenges. phys. Chem. 67, 62 (1963); Zt. f. Naturf. 17a, 411 (1962); in "Basic Problems in Thin Film Physics" Vandenhoek u. Ruprecht, Göttingen 1965, S. 339; 2. Intern. Farbensymp. 1964, Verlag Weinheim, 1966, S. 639; Phys. chem. Solids 27, 1189 (1966); Molec. Crystals 1967, Vol. 2, S. 199 - 23o; Photogr.Sc. and Engineering 11, 233 (1967): Transfer of Energy und Electrons in Assemblies of Monolayers

H. Kuhn
Verh. Schweiz. Naturf. Ges. 1965, 245; Pure and Appl. Chem. 11, 345 (1965); Naturw. 54, 429 - 435 (1967); in "Linus Pauling Festschrift", W. H. Freeman and Co., 1967; Nova Acta Leopoldine, Halle 1967/1968

9) Blodgett K. B., J. Am. Chem. Soc. 57, 1oo7 (1935)

I. Langmuir, K. B. Blodgett, Kolloid-Zt. 73, 17 (1935), I. Langmuir, Science 87, 493 (1938), H. J. Trurnit, Fortschr. d. Chem. org. Naturstoffe 4, 347 (1945), G. L. Gaines Insoluble Monolayers, 1966

10) H. Schreiber, Diplomarbeit Marburg 1966 u. unveröf.Arb.

11) D. Möbius, Dissert. Marburg 1965

12) K. H. Beck, " " 1966

13) H. Bücher, Diplomarb. " 1967

14) K. H. Drexhage, Diss. " 1964

14a) K. H. Drexhage, Habilt.Schrift 1967

15) J. Sondermann

16) J. Bagg, P. Gregor, Phys. and Inorg. Chem. 86, 2759(1964)

17) H. E. Ries, Scient. Am., März 1961, J. Colloid, Sci.16, 361 (1961), Nature 181, 901 (1958)

18) F. Gabler, Mikroskopie 10, 119 - 124 (1955)

19) P. Tillmann, Dissert. Marburg 1966

20) O. v. Elsner, Diplomarb. " 1967

21) K. B. Blodgett, I. Langmuir Phys. Rev. 51, 964 (1937)

22) E. Clar, Polycyclic Hydrocarbons 1964, Bd. II, S. 27

23) E. J. Bowen u. B. Brocklehurst, J. chem. Soc. 1955,4320

24) H. Zimmermann, N. Joop, Z. Elektrochem. 65, 138 (1961)

25) E. V. Shpolskii, R. I. Personov, Optics and Spectr.VIII, 172 (1960)

26) H.H. Perkampus, Z. phys. Chem. 19, 217 (1959); ebenda 24,1 (1960); 40, 163 (1964)

27) R. Williams, J. chem. Phys. 26, 1186 (1957)

28) J. Ferguson J. chem. Phys. 44, 2677 (1966)

28a) Th. Förster, K. Kasper, Zt. Elektrochem. 59, 976 (1955); Th. Förster, Pure and Appl. Chem. 4, 121 (1962); ebenda

7, 73 (1963); B. Stevens, Nature 192, 725 (1961); R. M. Hochstrasser, A. Malliaris, J. chem. Phys. 42, 1635 (1965); J. Ferguson, J. chem. Phys. 28, 765(1958); E. A. Chandross, J. Ferguson, J. chem. Phys. 45, 397 (1966); ebenda 47, 2557 (1967)

29) J. Tanaka, Bull. Chem. Soc., Japan 36, 1237 (1963)

3o) R. M. Hochstrasser, Canad. J. chem. 39, 451 (1961)

31) D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. G. White Pros. Roy. Soc. 22o, 311 (1953); J.M. Robertson, Organic Crystals and Molecules, New York 1953

32) J. Trotter, Proc. Roy. Soc. 279, 129 (1964)

33) J. N. Murell, J. TanakaMol. Phys. 7, 378 (1963)

34) T. Azumi, S. P. Glynn, J. chem. Phys. 41, 3131 u. 3839 (1964); ebenda 42, 1675 (1965)

35) E. G. Mc Rae, Austr. J. Chem. 14, 329 - 371 (1961); ebenda 16, 295 - 333

36) K. K. Mohatgi, G. S. Singhai, J. Phys. Chem. 7o, 1965 (1966)

37) B. Stevens, Spectrochim. Acta (London) 18, 439 (1962)

38) M. Wil, E. L. Wynder, Zt. f. Naturf. 21b, 161 (1966)

39) R. J. P. Williams, Chem. Rev. 56, 299

4o) I. B. Berlman, Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules

Landolt-Börnstein, Vol. 3 (1967), S. 2o3 - 211; H.Brand u. F. Dörr, Z. angew. Phys. 13, 39o (1961); E. J. Bowen u. B. Brocklehurst, J. chem. Soc. 1944, 3875; E. Clar, Polyciclic Hydrocarbons Bd. II, 1964

41) O. Isler, Angew. Chem. 68, 547 (1956)

42) B. Rosenberg, Symp. on Electrical Conductivity, New York 1961, S. 291

43) C. Reichardt, Tetrahedron Letters 1965, S. 429; Habil. Schrift, Marburg 1966, Liebigs.Ann.Chem., im Druck (1968)

44) J. Sondermann, unveröffentlichte Arbeiten

45) G. Scheibe, Koll. Zt. 82, 1 (1938); W. Hoppe, ebenda 1o9, 21 - 27 (1944); H. Käuffer, G. Scheibe, Zt. Elektrochem. 59, 584 (1955); H. Zimmermann, G. Scheibe, ebenda 6o, 566 (1956); G. Scheibe, 2. Intern.Farbensymp. 1964, Verlag Chemie Weinheim, 1966, S. 1o9

46) H. Bücher u. Pfau, unveröffentlichte Arbeiten

46a) Pfau, unveröffentlichte Arbeiten

47) J. Wiegand, Dissert. Marburg, 1968

48) H. Kuhn u. Mitarbeiter, unveröffentlichte Arbeiten

49) Mann, Dipl. Arbeit, Marburg 1968

5o) R. Mueller, Nature 194, 979 (1962)

51) Stahl, Dipl. Arbeit, Marburg 1968

52) E. Becquerel, Compt. Rend. 9, 144 S. 561 (1839)

53) B. Gudden, "Lichtelektrische Erscheinungen", Berlin 1928

54) A. W. Copelamd, A. B. Garrett, Chem. Rev. 31, 177 (1942)

55) R. Simon, R. Suhrmann, "Der lichtelektrische Effekt", Springer Verlag 1958

56) S. M. Rywkin, "Photoelektrische Erscheinungen in Halb-Leitern", Akademie Verlag Berlin 1964

57) A. F. Joffè, "Physeik der Halbleiter", Akademie Verlag Berlin 1958

58) Symposion on Electrical Conductivity in Organic Solids, London 1961

59) J. J. Brophey, J. W. Buttrey, Organic Semiconductors, New York 1962

6o) H. Meier, "Photochemie der organischen Farbstoffe", Springer Verl. 1963, Angew. Chem. 77, 633-65o (1965)

61) Gutmann, Lyons, Organic Semiconductors John Willey u. Sons, Nw York 1967

62) W. G. Evstigneev, A. N. Terenin, Dokl. Akad. Nauck SSSR 181, 223 (1951)

63) E. Putseiko, Dokl. Akad. Nauck SSSR 15o, 343 (1963)

64) P. J. Hillson, E. Rideal, Proc. Roy. Soc. 216, 458 (1953)

65) I. Levin, C. White, J. chem. Phys. 18, 417 (195o)

66) J. J. Surash, D. M. Hercules, J. Phys. Chem. 66, 16o2 (1962)

67) H. Inokuchi, H. Akamatu, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 1668 (1961)

68) M. Calvin, J. chem. Phys., 34, 2o22 (1961)

69) A. T. Vartanyan, Dokl. Akad. Nauck SSSR 149, 812 (1963)

7o) E. Putseiko, ebenda 148, 1125 (1963). 71) A. Terenin, Disc. Far. Soc. 27, 83 (1959). 72) R. C. Nelson, J.chem. Phys. 39, 112 u. 499 (1963). 73) H. Meier, Z. phys.Chem. 39, 249 (1963). 74) H.Inokuchi,B. Ch.Soc.Japan 36,1193 (1963). 75) B.Rosenberg, J.Opt.Soc.Am.54, 1o18(1964).

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. H.Kuhn, danke ich herzlich für die tatkräftige Förderung dieser Arbeit.
Herrn Dr. D.Möbius möchte ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für anregende Diskussionen danken.

LEBENSLAUF

Helmut Schreiber, geb. am 3o.9.1932 in
Niederhone bei Eschwege

Eltern: Heinrich Schreiber und Frau Erna, geb. Beck

1939 - 1943	Volksschule Jesberg
1943 - 1948	Oberrealschule Treysa
1948 - 1953	Realgymnasium Eschwege
18.2.1953	Abitur

1953 - 1957	Chemiestudium an der Philipps-Universität Marburg
2o.2.1957	Diplom-Chemiker-Vorprüfung in Marburg
1957 - 1959	Chemiestudium an der Freien und der Technischen Universität Berlin
12.5.196o	Diplom-Chemiker-Hauptprüfung in Marburg

Diplom- und Doktorarbeit fertigte ich im Institut für physikalische Chemie in Marburg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Kuhn an.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren:

Asmus, Becker, Bücher, Dimroth, Fritz, Hafner, Hellner, Hock, Huster, Hünig, Karlson, Klingenberg, Krafft, Kautsky, H. Kuhn, Lautsch, Lieber, Mahr, Meder, Pfeil, Sodhi, Schütte, Starke, Stranski, Vetter, Vogell, Walcher, Weischedel, Winkler, Witt und Zilliken.